

# Strukturne transformacije mononuklearnih kompleksa molibdena(VI) s derivatima 4-aminobenzhidrazida

---

Zrnc, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:440065>

Rights / Prava: [In copyright](#)/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Katarina Zrnc

**STRUKTURNE TRANSFORMACIJE  
MONONUKLEARNIH KOMPLEKSA  
MOLIBDENA(VI) S DERIVATIMA  
4-AMINOBNZHZIDRAZIDA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za Opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ Metalosupramolekulske strukture i anorgansko-organski polioksometalni hibridi, [IP-06-2016-4221].

## Zahvala

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak na posvećenom vremenu i trudu koji je uložila kako bi eksperimentalni dio i izrada diplomskog rada bila vrhunska. Hvala na svakom savjetu, na prenesenom znanju iz svijeta kemije, ali i na životnoj mudrosti.

Zahvaljujem se gospođi Ljubici i Melisi koje su radnu atmosferu u laboratoriju učinile tako zabavnom da bi čovjek u takvom okruženju radio cijeli život.

Najveće hvala mojim roditeljima, sestrama i nećakinji koji su bili moja stijena kroz čitavo moje školovanje. Da nisu bili strpljivi i uz mene u najtežim situacijama, ja ne bih bila ovdje gdje sada jesam. Hvala!

Hvala i mojem Igoru koji me strpljivo čekao i imao snage mirno prebroditi sve moje pmfs-ove! Hvala na tvojoj bezuvjetnoj ljubavi!

I na kraju hvala svim mojim kolegama koji postali pravi prijatelji, nadam se za cijeli život. Hvala na svojoj podršci i veselju kojim ste doprinijeli da školovanje ne bude dosadno i naporno već zabavno i pozitivno iskustvo.

**HVALA!**

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Schiffove baze .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Hidrazoni .....</b>	<b>2</b>
<b>2.3. Spojevi molibdena(VI).....</b>	<b>4</b>
2.3.1. <i>Dioksomolibden(VI) kompleks s tridentantnim ONO aroilhidrazonskim ligandom .....</i>	<i>6</i>
2.3.2. <i>Dioksomolibdenki(VI) kompleksi s hidrazonskim ligandima funkcionalizirani s –OH, –OCH<sub>3</sub> i –NH<sub>2</sub> skupinama.....</i>	<i>8</i>
2.3.3. <i>Dinuklearnu dioksomolibdenski(VI) kompleksi s aminobenzhidrazidima, [MoO<sub>2</sub>L]<sub>2</sub>.....</i>	<i>10</i>
2.3.4. <i>Metalosupramolekulski spojevi molibdena(VI).....</i>	<i>11</i>
<b>2.4. Kompleksi drugih metala s aminobenzhidrazonskim ligandima .....</b>	<b>15</b>
<b>2.5. Moguća primjena 4–aminosalicilhidrazida u liječenju stanica raka.....</b>	<b>16</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Priprava ishodnih spojeva.....</b>	<b>20</b>
3.1.1. <i>Sinteza [MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] .....</i>	<i>20</i>
3.1.2. <i>Sinteza Sal-4-HBNH<sub>2</sub> .....</i>	<i>21</i>
<b>3.2. Priprava kompleksnih spojeva.....</b>	<b>21</b>
3.2.1. <i>Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] .....</i>	<i>21</i>
3.2.2. <i>Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)] .....</i>	<i>21</i>
3.2.3. <i>Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(EtOH)] .....</i>	<i>22</i>
3.2.4. <i>Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)] .....</i>	<i>22</i>
3.2.5. <i>Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u CH<sub>3</sub>CN.....</i>	<i>22</i>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>23</b>
<b>4.1. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI) .....</b>	<b>23</b>
4.1.1. <i>Termogravimetrijska i kemijska analiza .....</i>	<i>31</i>
4.1.2. <i>Rentgenska strukturna analiza.....</i>	<i>33</i>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>35</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>36</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XVII</b>

---

§ 9. ŽIVOTOPIS ..... XXVI



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### STRUKTURNE TRANSFORMACIJE MONONUKLEARNIH KOMPLEKSA MOLIBDENA(VI) S DERIVATIMA 4-AMINOBENZHIDRAZIDA

Katarina Zrnc

Sintetizirano je pet novih molibdenskih(VI) kompleksa s derivatima 4-aminobenzhidrazida koji sadrže *O* i *N* donorne atome i proučavani su uvjeti njihovih nastajanja. Okarakterizirani su kao mononuklearni  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$  (**1**),  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  (**2**),  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$  (**3**) i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  (**4**) ili dinuklearni  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$  (**5**) kompleksi. Dinuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$  (**5**) je također pripremljen strukturnom transformacijom mononuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  (**4**) u acetonitrilu, dok su kompleksi **1-3** također dobiveni transformacijom kompleksa **4** u prisutnosti acetilacetona. U svim kompleksima  $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgra je koordinirana tridentatim *ONO* ligandom i *O*-donornom molekulom (MeOH, EtOH ili *i*-PrOH) ili amino skupinom susjedne molekule. Molekularna i kristalna struktura svih spojeva određena je rentgenskom difrakcijom na monokristalnom uzorku. Difrakcijom rentgenskog zračenja na prahu pokazala je izostruktornost **1-3** kompleksa. Svi kompleksi dodatno su okarakterizirani kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom i termičkom analizom.

(55 stranica, 42 slike, 6 tablica, 19 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: derivati 4-aminobenzhidrazida, dioksomolibden(VI) kompleksi

Mentor: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak
  2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. doc. dr. sc. Morana Dulić
- Zamjena: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Datum diplomskog ispita : 30. listopada 2018.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF MONONUCLEAR MOLYBDENUM(VI) COMPLEXES WITH 4-AMINOBENZHYDRAZIDE DERIVATES

Katarina Zrnc

Five new molybdenum(VI) complexes with 4-aminobenzhydrazone derivatives containing *O* and *N* donor atoms were synthesized and the conditions of their formation were studied. They were characterized as mononuclear  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$  (**1**),  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  (**2**),  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$  (**3**) and  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  (**4**) or dinuclear  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$  (**5**) complexes. The dinuclear complex  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$  (**5**) was prepared also by the structural transformation of the mononuclear complex  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  (**4**) in acetonitrile, whereas complexes **1–3** were obtained also by the transformation of **4** in the presence of acetylacetone. In all complexes the  $\text{MoO}_2^{2+}$  core is coordinated by a tridentate *ONO* ligand and the *O*-donor molecule (MeOH, EtOH or *i*-PrOH) or amino group of the neighboring molecule. Molecular and crystal structure of all compounds was determined by the single-crystal X-ray diffraction method. Powder X-ray diffraction showed isostructurality of **1–3** complexes. All complexes were additionally characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy and thermal analysis.

(55 pages, 42 figures, 6 tables, 19 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: 4-aminobenzhydrazone derivatives, dioxomolybdenum(VI) complexes

Mentor: Dr. Višnja Vrdoljak, Professor

Reviewers:

1. Dr. Višnja Vrdoljak, Professor
  2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
  3. Dr. Morana Dulić, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Marina Cindrić, Professor

Date of exam 30. November 2018.



## § 1. UVOD

Molibden je jedini prijelazni metal pete periode prisutan u živom sustavu i u biokemijskim procesima. Uključen je u nekoliko enzima–molibdoenzima kao što su nitrogenaze, sulfitoksidaze, DMSO reduktaze. Stoga, njegova je katalitička primjena zanimljiva tema istraživanja brojnih industrijski važnih kemijskih reakcija. Molibden se može nalaziti u širokoj paleti oksidacijskih stanja, od –II do +VI pa ne čudi što su njegovi kompleksi različitih stereokemijskih, elektrokemijskih i spektroskopskih svojstava važni za koordinacijsku kemiju.<sup>1</sup>

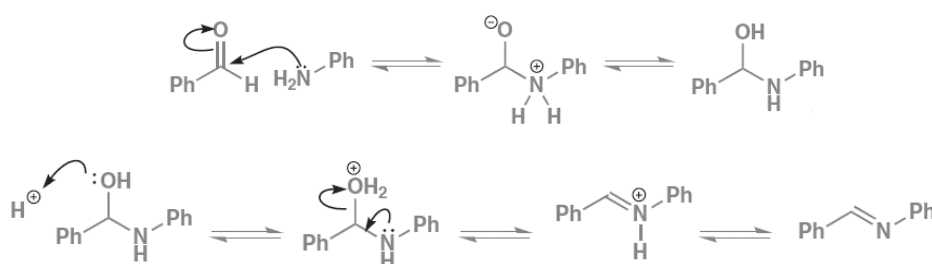
U molibdoenzimima molibden(VI) preferira raditi kompleksne spojeve s ligandima koji imaju donorne dušikove, kisikove i/ili sumporove atome. Cilj ovog rada je pripremiti kompleksne spojeve s derivatima 4–aminobenzhidrazida i ispitati uvjete njihova nastajanja. U tu svrhu sintetiziran je hidrazonski ligand Sal–4–HBNH<sub>2</sub>. Hidrazonski ligandi pripremljeni u ovom radu vežu se tridentantno preko atoma dušika i dva kisika na dioksomolibdensku jezgru koju čine dva kisikova atoma u *cis* položaju vezana na molibden(VI). Na šesto koordinacijsko mjesto veže se najčešće molekula otapala i nastali kompleksi imaju geometriju deformiranog oktaedra.

Pripremljenom ligandu dodavan je acetilaceton, a kao izvor dioksomolibdenske jezgre korišten je [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]. Mijenjala su se otapala pa su tako korišteni metanol, etanol i izopropanol. U metanolu sintetizirani su [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] i [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNHacac)(MeOH)], a u etanolu [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNHacac)(EtOH)] i izopropanolu [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNHacac)(i–PrOH)]. Kompleks [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] može se prevesti i u dinuklearni kompleks molibdena(VI) [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Produkti su karakterizirani klasičnom kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Molekulska i kristalna struktura određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku za sve navedene monomerne komplekse molibdena(VI).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Schiffove baze

Imini su spojevi opće formule  $R_2C=NR'$ . U strukturi imaju dvostruku vezu između ugljika i vodika, a kada je na ugljik ili dušik vezana arilna skupina, tada se imini nazivaju Schiffove baze i prilično su stabilni spojevi. Imini nastaju reakcijom ketona ili aldehida s primarnim aminom. U prvom koraku reakcije događa se nukleofilna adicija amina na aldehyd i nastaje međuprodukt. Njegovom dehidratacijom u prisustvu kiseline u drugome koraku nastaje imin, kao što se može vidjeti na slici 1.<sup>2,3</sup>



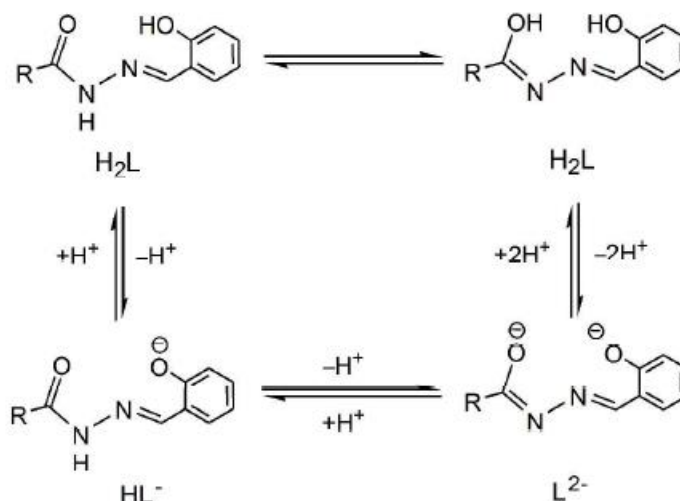
Slika 1. Reakcijski mehanizam dobivanja imina<sup>2</sup>

Schiffove baze (azometin) imaju raznoliku primjenu zbog antibakterijskih, antifungalnih i protutumorskih svojstava pa se intenzivno istražuju. Stvaranjem kompleksa s prijelaznim metalima mogu povećati vlastitu, ali i biološku aktivnost prijelaznih metala te smanjiti citotoksičnost.<sup>4,5</sup>

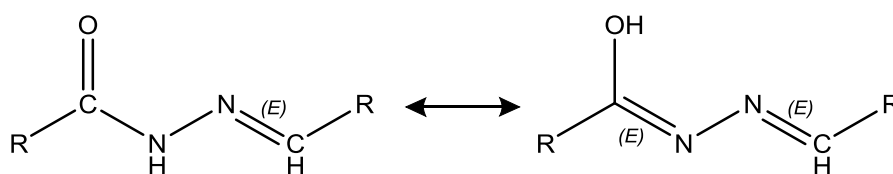
### 2.2. Hidrazoni

Hidrazoni ( $R_2C=NNR_2$ ) su organski spojevi nastali reakcijom hidrazida i aldehida ili ketona.<sup>3</sup> Kemija hidrazona zanimljiva je iz aspekta supramolekulske strukture i koordinacijske kemije zbog reverzibilnih promjena pod utjecajem promjene pH, temperature te pod utjecajem UV zračenja. Prilikom promjene konformacije mijenjaju se kemijska i fizikalna svojstva kompleksa.<sup>6</sup>

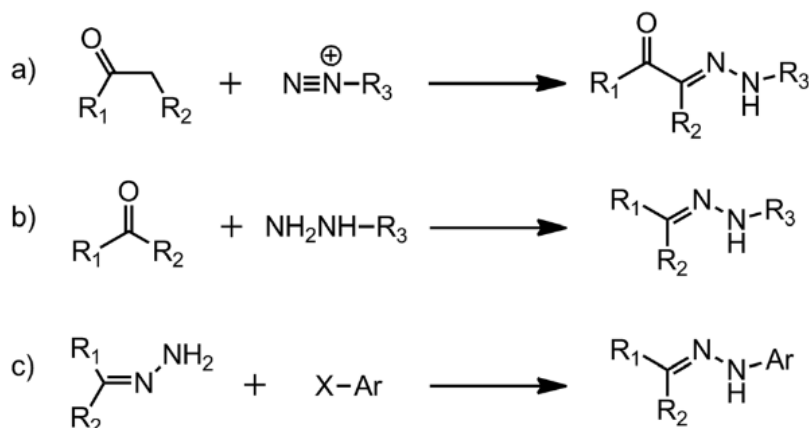
Hidrazoni koji na ugljiku imaju vezanu arilnu skupinu,  $ArCH=N-NH-(C=O)-R$ , s metalima čine komplekse koji mogu biti mononuklearni i oligonuklearni. Hidrazon kao ligand može biti jednostruko ( $HL^-$ ) ili dvostruko deprotoniran ( $L^{2-}$ ) kao što je prikazano na slici 2.<sup>3</sup>

Slika 2. Tautomerizacija i reverzibilna deprotonacija hidrazona<sup>3</sup>

Podložni su tautomeriji prilikom koje dolazi do premještanja vodika s amino skupine na kisik karbonilne skupine ketoamina. Također, utjecajem UV zračenja i korištenjem različitih otapala te mijenjanjem pH dolazi do konformacijskih promjena pa tako postoje E i Z izomeri hidrazona.<sup>6</sup> Hidrazonski se ligandi u otopinama nalaze u dva tautomerna oblika, hidrazonski ketoamino ( $=\text{N}-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-$ ) ili enolimino ( $=\text{N}-\text{N}=(\text{C}-\text{OH})-$ ) formi kao što prikazuje slika 3.<sup>8</sup>

Slika 3. Tautomerija hidrazonskih liganada<sup>8</sup>

Hidrazoni mogu biti sintetizirani na tri načina koji su shematski prikazani na slici 4. Jedan od postupaka je Japp–Klingemannova reakcija u kojoj aril diazonijeva sol reagira s  $\beta$ -keto esterom ili soli. Kondenzacijom hidrazina i ketona ili aldehida također je moguće pripremiti hidrazone. Posljednji način sinteze hidrazona je reakcija aril–halogenida s nesupstituiranim hidrazonom.<sup>9</sup>



Slika 4. Reakcije dobivanja hidrazona: a) Japp–Klingemann reakcija, b) hidrazin–keton/aldehid kondenzacija, c) reakcija aril–halogenida s nesupstituiranim hidrazonom<sup>9</sup>

### 2.3. Spojevi molibdena(VI)

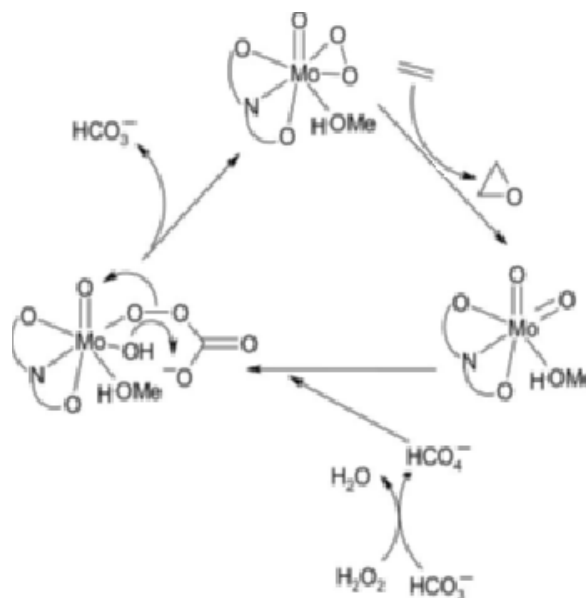
Koordinacijska kemija molibdena zanimljiva je zbog mogućnosti pripreve spojeva u kojima molibden ima raspon oksidacijskih stanja od +IV do +VI i mogućnost vezanja liganda s donornim atomima dušikom, kisikom i/ili sumporom. Kompleksi molibdena(VI) imaju dva terminalna kisikova atoma koji se nalaze u *cis* položaju. Uz tridentantno vezanog liganda na *cis*–dioksomolibdensku jezgru, šesto se koordinacijsko mjesto često popunjava molekulom otapala.<sup>4</sup>

Osim monomernih dioksomolibdenskih(VI) kompleksa, postoje i polimerni. Pentakoordinirani dioksomolibdenski(VI) kompleksi imaju veliku tendenciju stvaranja dimernih ili polimernih spojeva povezujući se preko premošćujućeg kisikovog atoma ili tvoreći Mo=O···Mo=O interakciju. Nadalje, postoje i metalosupramolekulske strukture [MoO<sub>2</sub>(L)]<sub>x</sub> (x = 4, 6 ili n) koje sadrže *cis*–MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> jezgru s poveznicom koja je dio aroilhidrazonskog liganda, L<sup>2-</sup>. Strukture su im ili cikličke– tetrameri (x = 4) i heksamerni (x = 6) ili polimerni cik–cak lanci (x = n).<sup>10,11</sup>

Kompleksi molibdena(VI) imaju vrlo važnu ulogu u biološkim sustavima zbog svojih katalitičkih svojstava. Tako molibdoenzimi kataliziraju redukciju dušika i nitrata, izomerizaciju alilnih alkohola, sulfoksidaciju, tj. oksidaciju SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, te oksidaciju aldehida i purinskih baza, primjerice ksantina do urične kiseline.<sup>6,12</sup> Ksantinoksidaza je enzim oksotransferaze koji u svojem aktivnom mjestu sadrži molibdena(VI) s vezanim NSO donorom. Smatralo se da je sumpor ključan za aktivnost takvih kompleksa, a zatim je uslijedio sve veći broj kompleksa molibdena(VI) s ONO donorima.<sup>6</sup>

Monomerni dioksomolibdenski kompleksi imaju važnu ulogu u oksidaciji alkohola i epoksidaciji olefina. Time su kompleksi molibdena(VI) dobili mjesto u industrijskim procesima jer, primjerice, epoksidacijom, odnosno modifikacijom međuprodukata epoksida, nastaju enantioselektivni lijekovi, pesticidi i razna bojila.<sup>6</sup> Neki dioksomolibdenski(VI) kompleksi omogućuju prijenos kisikovog atoma kao što je pronađeno kod oksidaze hidrazina, tiola i poliketona.<sup>13</sup>

Mehanizam oksidacijskog procesa temelji se na pretvorbi okso–perokso kompleksa do diokso–kompleksa prijenosom okso–specije na olefine i potom na pretvorbi diokso–kompleksa do okso–perokso kompleksa reakcijom s  $\text{HCO}_4^-$  (slika 5). Peroksimonokarbonat,  $\text{HCO}_4^-$  rezultat je ravnotežne reakcije  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HCO}_3^-$  pa se zato, korištenjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao oksidacijskog sredstva i  $\text{NaHCO}_3$  kao kokatalizatora, povećava učinak katalize u odnosu na korištenje samo  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>12</sup>

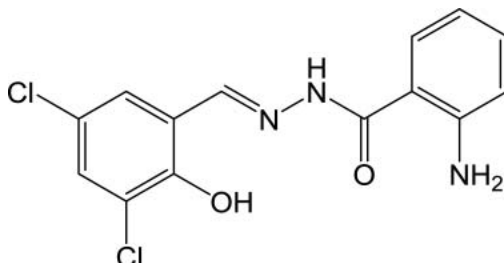


Slika 5. Pretpostavljeni mehanizam epoksidacije olefina<sup>12</sup>

Ispitivana su katalitička djelovanja dioksomolibdenskih(VI) kompleksa na sulfoksidaciju, oksidaciju sulfida. Pripremljena je otopina tioanisola, dioksomolibdenkog(VI) kompleksa s hidrazonskim ligandima te je za početak reakcije dodan  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zanimljivo je kako je pod istim uvjetima samo 1% sulfida unutar 4 sata pretvoren u sulfoksid bez dodatka dioksomolibdenskih(VI) kompleksa, a uz prisutnost kompleksa je za 2 sata pretvoren sa 100%-tnim učinkom.<sup>14</sup>

### 2.3.1. Dioksomolibden(VI) kompleks s tridentantnim ONO aroilhidrazonskim ligandom

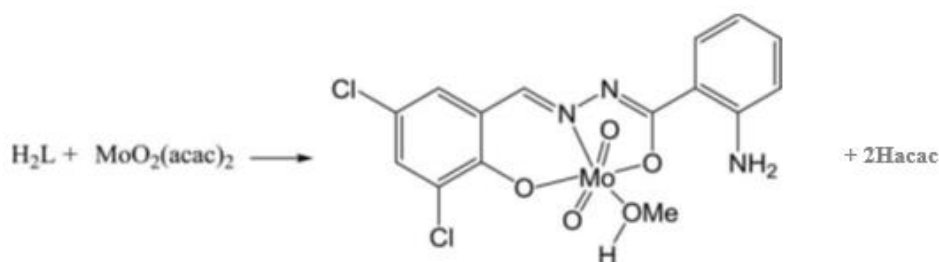
Aroilhidrazoni imaju tendenciju stvaranja kompleksa s prijelaznim metalima prilikom čega se ponašaju kao polidentantni ligandi. Primjer aroilhidrazona u keto formi, 2-amino-*N'*-(3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)benzohidrazid, prikazan je na slici 6.<sup>12</sup>



Slika 6. Strukturna formula aroilhidrazona 2-amino-*N'*-(3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)benzohidrazida<sup>12</sup>

Tako se mononuklearni dioksomolibdenski(VI) kompleksi mogu dobiti reakcijom s hidrazonom koji se ponaša kao polidentantni ligand. Ion molibdena(VI), uz tridentantni ligand i dva terminalna kisikova atoma, preferira vezati molekulu otapala na šesto koordinacijsko mjesto. Drugi način upotpunjavanja šestog koordinacijskog mjesta je dimerizacija preko amino skupine susjedne mononuklearne građevne jedinice. Za upotpunjavanje šestog koordinacijskog mjesta koriste se primjerice DMSO (dimetilsulfoksid), HMPA (Heksametilfosforamid), DMF (dimetilformamid) i imidazol.

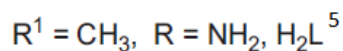
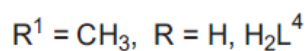
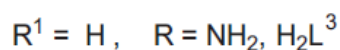
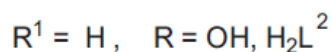
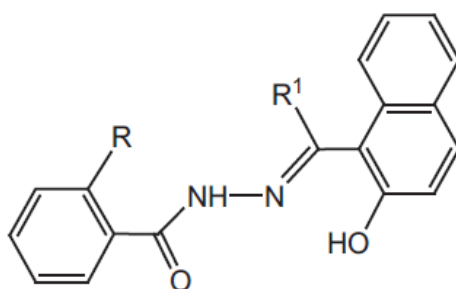
Pripremljen je dioksomolibdenski(VI) kompleks,  $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$  s gore navedenim tridentantnim aroilhidrazonskim ligandom ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ). Reakcijom liganda s metanolnom otopinom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  nastaje dioksomolibdenski(VI) kompleks kako shematski prikazuje slika 7.<sup>12</sup>



Slika 7. Sinteza kompleksa  $[\text{MoO}_2\text{L}^1(\text{MeOH})]$ , gdje je  $\text{L}^1$  anionska forma 2-amino-*N'*-(3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)benzohidrazida<sup>12</sup>

U dioksomolibdenskom(VI) kompleksu molibden(VI) je koordiniran s dvije okso skupine u *cis* položaju, dva donorna kisika aroilhidrazonskog liganda i s jednim kisikom metanola, a amino dušik nije koordiniran na metalni centar. Kompleks pokazuje djelotvorna katalitička svojstva u oksidaciji različitih olefina u njihove odgovarajuće epoksidge.<sup>12</sup>

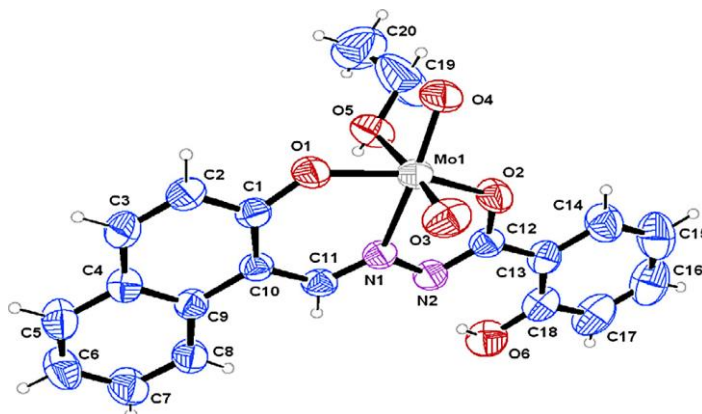
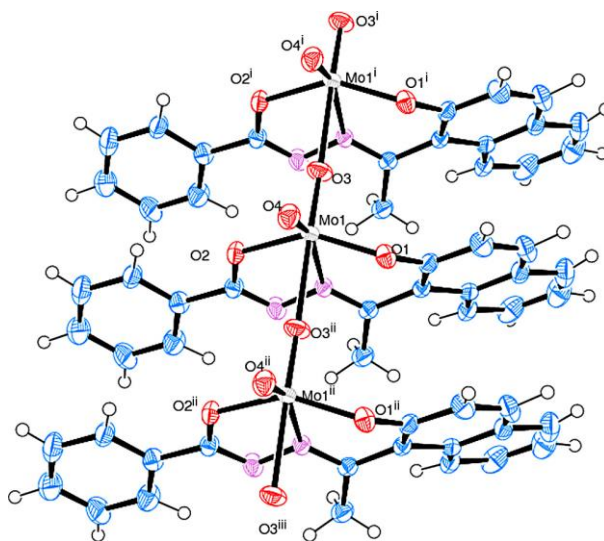
Sintetiziranu su i dioksomolibdenski(VI) kompleksi s aroilhidrazonima koji sadrže dodatne funkcijske skupine. Primjerice kompleksi naftolnih derivata priređeni su kako bi se povećala lipofilnost koja je proporcionalna veličini aromatskih skupina. Reakcijom 2–hidroksi–1–naftaldehida salicilhidrazona ( $H_2L^2$ ), 2–hidroksi–1–naftaldehida antranilhidrazona ( $H_2L^3$ ), 2–hidroksi–1–acetonafona benzoilhidrazona ( $H_2L^4$ ) i 2–hidroksi–1–acetonafona antranilhidrazona ( $H_2L^5$ ) (slika 8) s  $[MoO_2(acac)_2]$  dobiveni su kompleksi molibdena(VI) opće formule  $[MoO_2L^{2-3}(ROH)]$  (gdje je R etanol i metanol) te  $[MoO_2L^{4-5}]_n$ .<sup>4</sup>



Slika 8. Shematski prikaz liganada<sup>4</sup>

U navedenim kompleksima na atom molibdena vezan je dianionski tridentantni ligand i dvije okso skupine. Mononuklearni kompleksi  $[MoO_2L^2(C_2H_5OH)]$  i  $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$  imaju dodatno vezanu molekulu otapala, odnosno etanol ili metanol (slika 9). U kompleksu  $[MoO_2L^4]_n$  i  $[MoO_2L^5]_n$  na šesto koordinacijsko mjesto slabo se veže okso skupina susjedne molekule i tako nastaje polimer kao što pokazuje slika 10.

Osim kompleksnih spojeva koordiniranih alkoholom, moguće je prirediti i komplekse koji imaju koordinirane dušikove donorne ligande. Reakcijom  $[MoO_2L^1(EtOH)]$  s  $\gamma$ -pikolinom dobiven je kompleks  $[MoO_2L(Q)]$ , gdje je Q  $\gamma$ -pikolin. Bez obzira na uvjete reakcije, u nijednom slučaju nije došlo do vezanja preko hidroksilne skupine.<sup>4</sup>

Slika 9. Struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2\text{L}^2(\text{EtOH})]_4$  <sup>4</sup>Slika 10. Polimer  $[\text{MoO}_2\text{L}^4]_n$  <sup>4</sup>

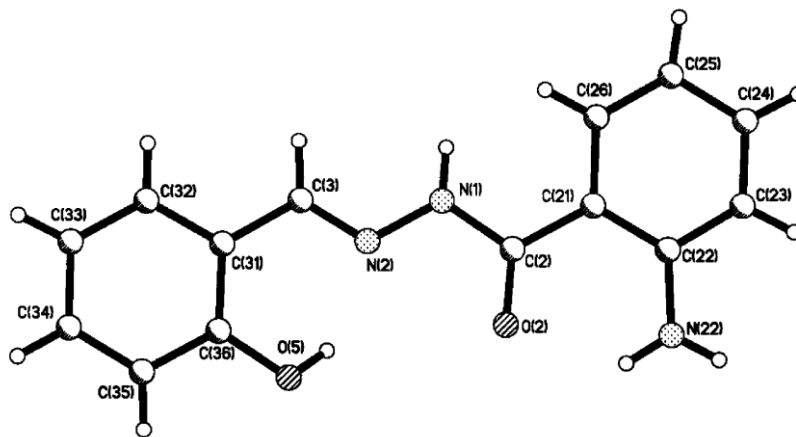
Katalitičko svojstvo tih kompleksa iskorišteno je za oksidaciju benzoina uz korištenje 30% vodene otopine  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao oksidansa. S gotovo 100%–tnim učinkom u optimiziranim uvjetima dobivena su četiri produkta: benzojeva kiselina, benzaldehid–dimetil–acetal, metil–benzoat i benzil. Benzil je vrlo koristan međuprodukt za sintezu heterocikličkih spojeva. Oksidativno bromiranje salicilaldehida se također uspješno provodi korištenjem navedenih diksomolibdenskih(VI) kompleksa kao katalitičkih prekursora uz prisustvo  $\text{KBr}$ ,  $\text{HClO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dobivena su tri produkta: 5–bromsalicilaldehid, 3,5–dibromsalicilaldehid i 2,4,6–tribromfenol.<sup>4</sup>

### 2.3.2. Diksomolibdenki(VI) kompleksi s hidrazonskim ligandima funkcionalizirani s $-\text{OH}$ , $-\text{OCH}_3$ i $-\text{NH}_2$ skupinama

Reakcijom 2–aminobenzhidrazida i salicilaldehida u etanolu dobiven je ligand 2–amino– $N'$ –[(2–hidroksifenil)metiliden]benzimidrazid ( $\text{H}_2\text{L}^6$ ) prikazan na slici 11. Reakcijom

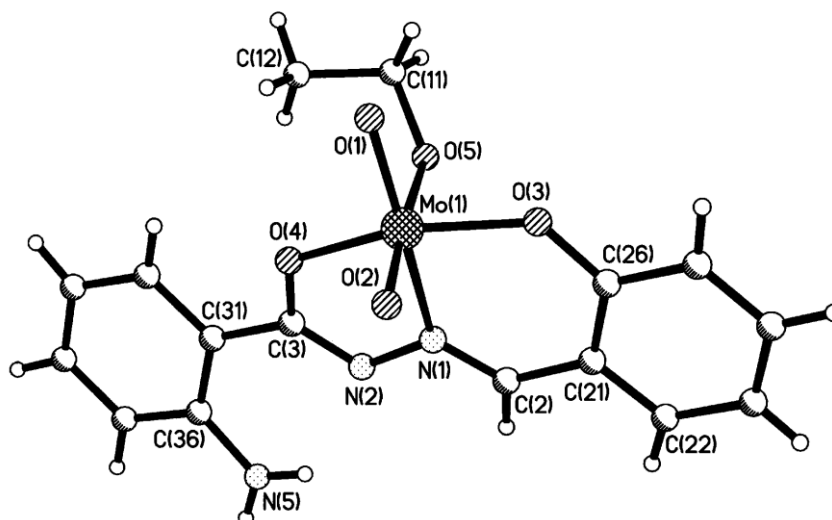


liganda s etanolnom otopinom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  nastaje dioksomolidbenski(VI) kompleks  $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{EtOH})]$  (slika 12). Kada  $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{EtOH})]$  reagira s različitim heterocikličkim bazama (Q) u etanolu, dobiju se kompleksi opće formule  $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{Q})]$  (gdje Q je piridin,  $\gamma$ -pikolin, imidazol i supstituirani imidazol).<sup>15</sup>



Slika 11. Struktura liganda  $\text{H}_2\text{L}^6$  (ref. 15)

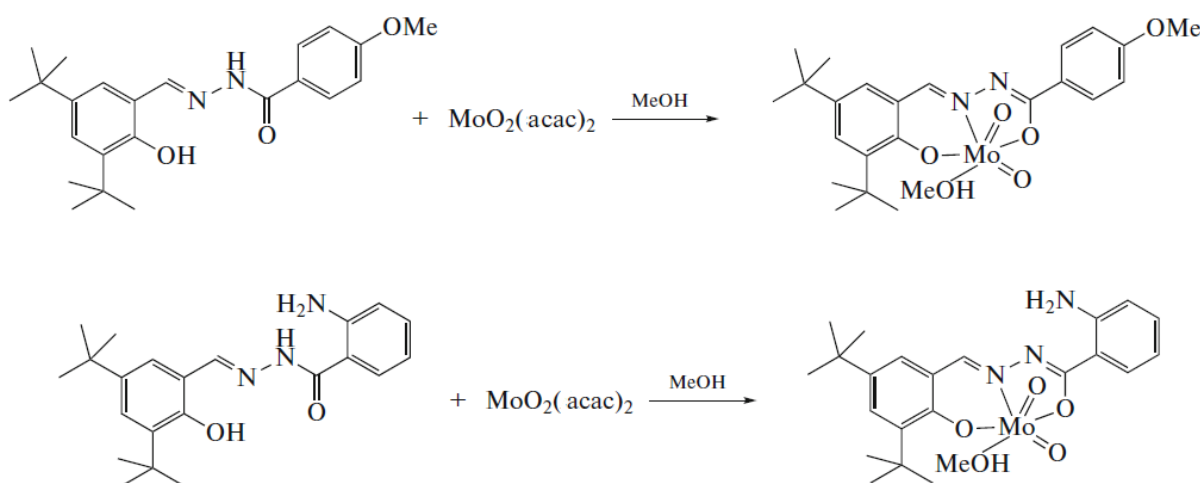
Koordinacijska geometrija oko molibdena(VI) je u kompleksu  $[\text{MoO}_2\text{L}^6(\text{EtOH})]$  ili  $[\text{MoO}_2\text{L}^6(\text{Imz})]$ , gdje je ligand  $\text{L}^6$  Sal-2-HBNH<sub>2</sub>, nepravilni oktaedar. Ligand ostvaruje svoju vezu s *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$  preko dušikovog atoma (imin) i dva kisikova atoma (fenol i enol). Važno je naglasiti da je Mo-O (etanol) veza duža od ostalih M-O veza što ukazuje da je etanol slabo vezan za  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Isto dokazuje činjenica da je moguće na njegovo mjesto vezati imidazol kojemu je, također, dokazana duža i slabija C-N veza.<sup>15</sup>



Slika 12. Struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-2-HBNH}_2)(\text{EtOH})]^{15}$

Ispitivanja su pokazala da navedeni kompleksi oponašaju aktivno mjesto nekih oksotransferaznih molibdoezimina. Time je dokazano da kompleksi s *N* i *O* donorima, a bez *S* donornog atoma, pokazuju oksotransferaznu aktivnost.<sup>15</sup>

Pripremljena su i dva dioksomolibdenska(VI) kompleksa reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  u metanolu s hidrazonskim ligandima,  $[\text{MoO}_2\text{L}^7(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2\text{L}^8]$ , gdje su  $\text{L}^7$  i  $\text{L}^8$  anionske forme *N'*-(2-hidroksi-3,5-di-tert-butilbenziliden)-4-metoksibenzhidrazid i 2-amino-*N'*-(2-hidroksi-3,5-di-tert-butilbenziliden)benzhidrazid (Slika 13).<sup>14</sup>



Slika 13. Kompleksi  $[\text{MoO}_2\text{L}^7(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2\text{L}^8]$  dobiveni reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  s hidrazonima  $\text{H}_2\text{L}^7$  i  $\text{H}_2\text{L}^8$  (ref. 14)

Kompleks  $[\text{MoO}_2\text{L}^7(\text{MeOH})]$  je tipičan kompleks molibdena(VI) kao prethodno opisani. Međutim, struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2\text{L}^8]$  je deformirana kvadratna piramida. Hidrazonski ligand  $\text{L}^8$  koordinira se na  $\text{MoO}_2^{2+}$  preko imino dušika, fenolnog i enolnog kisika tvoreći petero- i šesteročlane kelatne prstene. Ostvaruje se i intermolekulska vodikova veza.

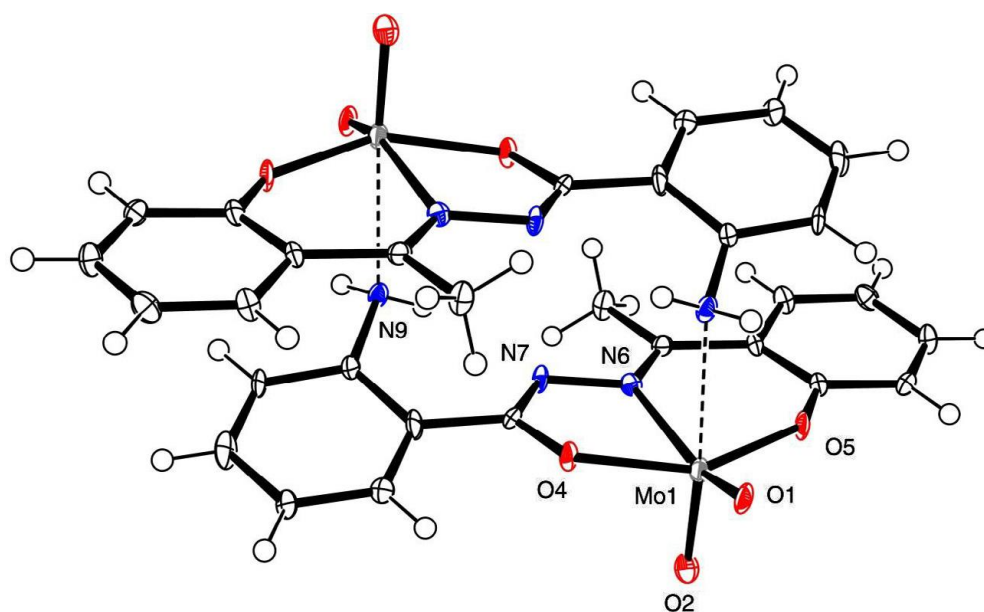
Oba kompleksa pokazuju katalitičko djelovanje na reakciju sulfoksidacije. Uz dodatak  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao oksidansa, kompleksi omogućuju pripremu sulfoksida potpunom oksidacijom sulfida.<sup>14</sup>

### 2.3.3. Dinuklearnu dioksomolibdenski(VI) kompleksi s aminobenzhidrazidima, $[\text{MoO}_2\text{L}]_2$

Koordinativno nezasićeni pentakoordinirani Mo(VI) kompleksi s aminobenzhidrazidima pokazuju donorno-akceptorski karakter i tendenciju nastajanja dimera  $[\text{MoO}_2\text{L}]_2$ . Zanimljivo je to što se u ovom slučaju premošćivanje jednog metalnog centra s drugim ne ostvaruje kroz donor koji je koordiniran na metalni centar, već kroz slobodnu  $\text{NH}_2$  donorsku skupinu. Tako se akceptorsko-donorskim interakcijama postiže dimerna molekula u kojoj oba metalna centra molibdena(VI) imaju zadovoljenu stabilnu koordinaciju.

Primjerice, ligand  $L^9$  može biti dobiven reakcijom 2-aminobenzilhidrazina s 2-hidroksiacetofenomom u etanolu. Zatim se reakcijom liganda i  $[MoO_2(acac)_2]$  u metanolu mogu dobiti monomer i dimer u ravnoteži. Dimer se zbog manje topljivosti istaloži i ostavi malu količinu monomera u otopini. Adukt tipa  $MoO_2L^9Q$ , gdje je Q imidazol i  $\gamma$ -pikolin, pripremljeni je sintezom  $MoO_2L^9 \cdot CH_3OH$  s Q ili sintezom iz dimera  $[MoO_2L^9]_2$ . Duže vrijeme sinteze i dodatak dušikove baze u suvišku kod druge reakcije ukazuju na veću stabilnost dimera od monomera.

U centrosimetričnom dimeru  $[MoO_2L^9]_2$  metalni centar je u pentakoordiniranom okruženju deformirane kvadratne piramide koju čine dva terminalna kisikova atoma te enolni i fenolni kisikov atom i dušik liganda. Mononuklearni kompleks ima isto kao i dimer vezan donorne atome liganda i dva terminalna kisikova atoma, samo što je na šesto koordinacijsko mjesto slabo vezan metanol.<sup>1</sup>



Slika 14. Molekulska struktura kompleksa  $[MoO_2L^9]_2$ <sup>1</sup>

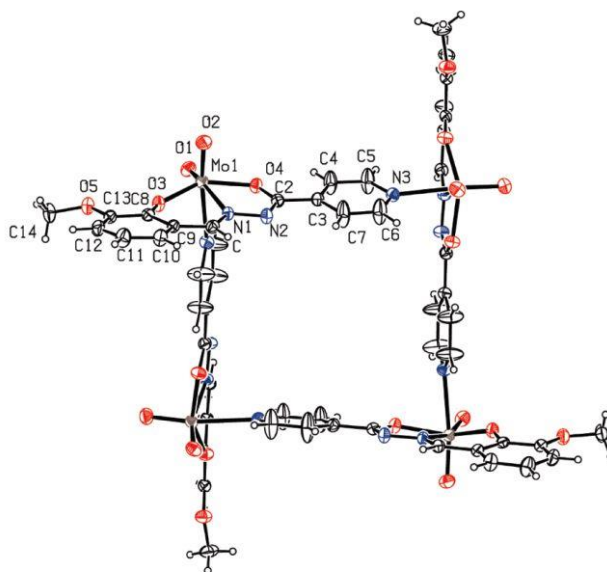
Zamjenom metanola s  $\gamma$ -pikolinom,  $\gamma$ -pikolin zauzima aksijalni položaj deformirane kvadratne piramide. Duga Mo-N veza govori o slabom vezanju  $\gamma$ -pikolina.<sup>1</sup>

#### 2.3.4. Metalosupramolekulski spojevi molibdena(VI)

Supramolekulske strukture zanimljive su za istraživanje jer ovisno o strukturi imaju različita fizikalna i kemijska svojstva te tako nalaze primjenu u katalizi, adsorpciji plina, optici i magnetizmu. Nastaju povezivanjem monomernih podjedinica u kojima je metalni centar

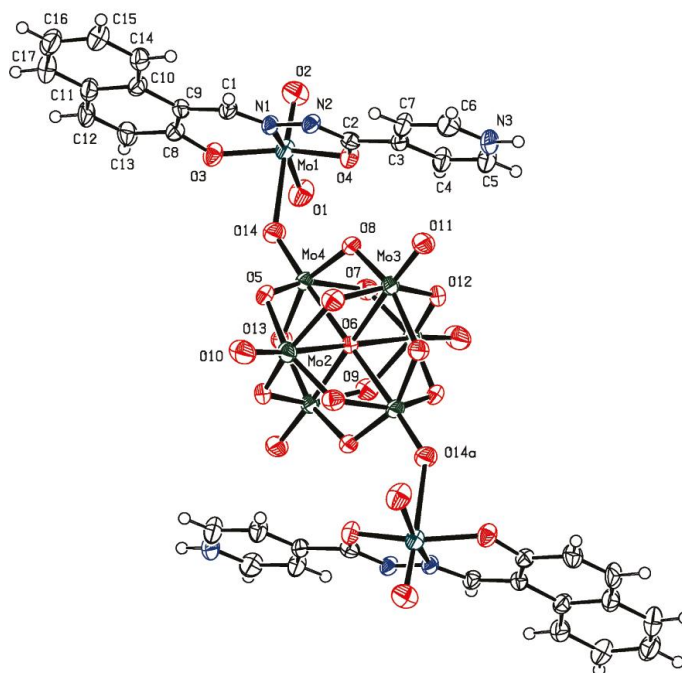
koordiniran je s čvrsto vezanim organskim ligandom, a druga koordinacijska mjesta su slobodna ili koordinirana slabo vezanim ligandom. Na taj način postižu se jedno-, dvo- i trodimenzijske polimerne strukture.<sup>16</sup>

U metalosupramolekulskim kompleksima molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom,  $[\text{MoO}_2\text{L}]_x$  ( $x = 4, 6, n$ ), ligand je koordiniran na  $\text{MoO}_2^{2+}$  jezgru preko *ONO* donora, a šesto koordinacijsko mjesto koordinirano je s dušikovim atomom iz izonikotinske skupine susjednog kompleksa.<sup>10</sup> Kompleksi su priređeni zamjenom dva acetilacetonatna liganda iz  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  s ligandima. Primjer tetranuklearnog kompleksa s 3–metoksi–2–oksibenzaldehid izonikotinil hidrazonatnim ligandom prikazan je na slici 15.<sup>16</sup>

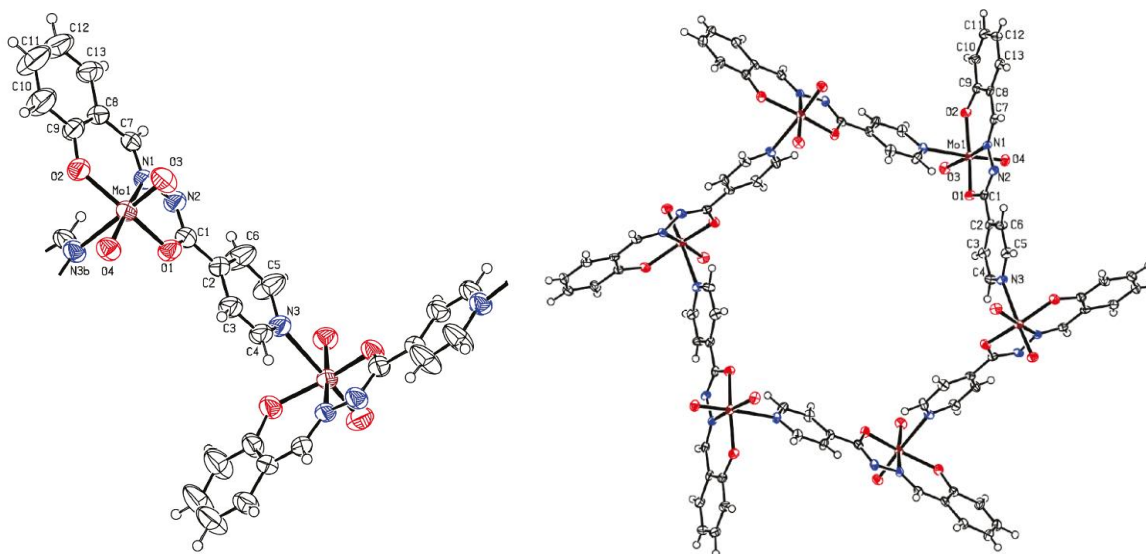


Slika 15. Struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{VIH})]_4$ <sup>16</sup>

Ovisno o reakcijskim uvjetima reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  s ligandom  $\text{H}_2\text{VIH}$  u acetonitrilu sintetiziran je centrosimetričan kompleks  $[\{\text{MoO}_2(\text{HNIH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ . Šesto koordinacijsko mjesto molibdena u deformiranom oktaedru zauzima terminalana okso skupina polioksomolibdata,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$  preko koje su povezane dvije molekule kao što prikazuje slika 16.<sup>16</sup>

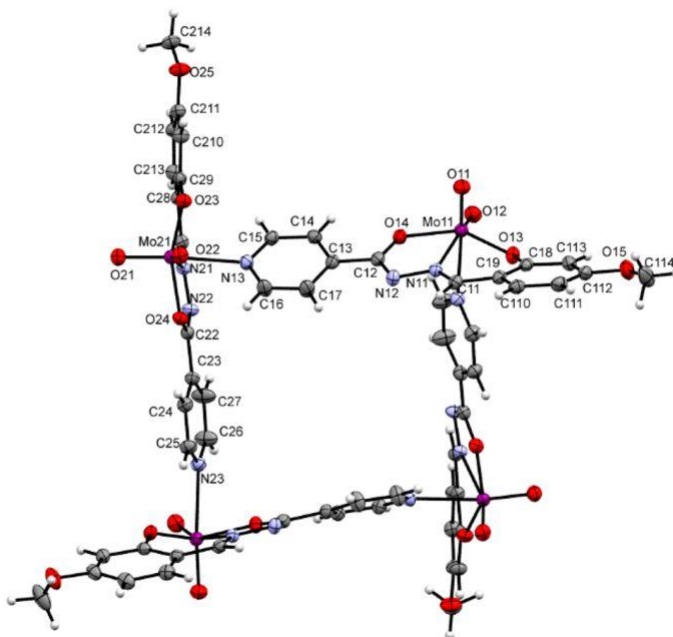
Slika 16. Struktura kompleksa  $[\{\text{MoO}_2(\text{HNIH})\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{16}$ 

Kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$ , lančaste supramolekulske strukture, i heksamerni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$  dobiveni su reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i  $\text{SIH}^{2-}$  (salicilaldehid izonikotinil hidrazonatnog iona). Za njihovu sintezu presudna je uloga otapala. Tako jači donori metanol daje monomerne komplekse, a slabiji donori poput etanola, izopropanola, benzonitrila se ne koordiniraju na metal. To omogućuje vezanje dušikovog atoma iz izonikotinilske skupine susjedne molekule na šesto koordinacijsko mjesto molibdena. U supramolekulskom spoju  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$ , koji se sastoji od šest  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]$  jedinica, molibden(VI) je unutar deformirane oktaedarske koordinacijske sfere i ostvaruje najdužu vezu sa dušikom izonikotinila. (slika 17).<sup>10</sup>



Slika 17. Molekulska struktura  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_n$  (lijevo) i  $[\text{MoO}_2(\text{SIH})]_6$  (desno)<sup>10</sup>

Reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i liganda 4–metoksi–2–oksibenzaldehid izonikotinilhidrazona u diklormetanu pripremljen je tetramerni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . U tetrameru se molibden(VI) povezuje s ligandom kao što prikazuje slika 18. Četiri molekule diklormetana nalaze se između tetramera, dok je jedna molekula unutar tetramera.<sup>16</sup>

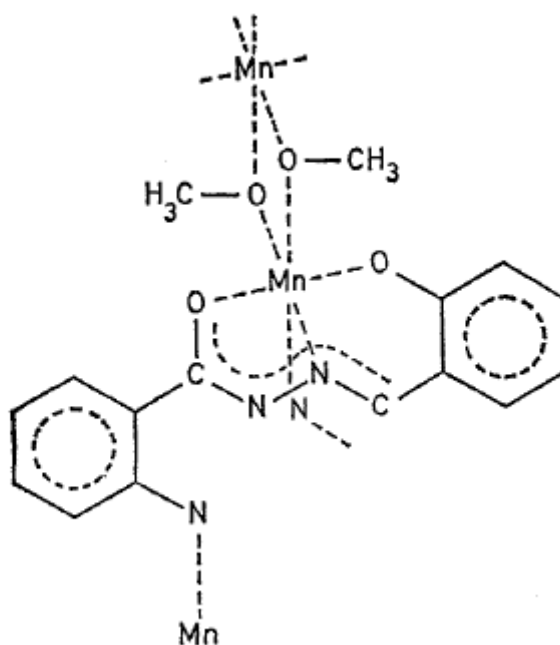


Slika 18. Struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (molekule diklormetana su uklonjene radi boljeg prikaza)<sup>16</sup>

## 2.4. Kompleksi drugih metala s aminobenzhidrazonskim ligandima

### 2.4.1. Kompleks mangana(III), $[Mn(OMe)(C_{14}H_{11}N_3O_2)] \cdot MeOH$

Reakcijom *N*-(salicilden)antraniolhidrazona s manganovim(II) kloridom tetrahidratom u metanolu uz dodatak koncentriranog amonijaka dobiven je kompleks mangana(III) formule  $[Mn(OMe)(C_{14}H_{11}N_3O_2)] \cdot MeOH$ . Koordinacija oko mangana(III) je deformirani oktaedar kod kojeg su tri atoma liganda i jedan atom kisika metokso skupine u ekvatorijalnoj ravnini. U aksijalnom položaju nalazi se kisik metokso skupine centrosimetrično povezan s atomom mangana susjednog kompleksa. Struktura se sastoji u obliku dimera u kojem su dva atoma mangana povezana s dvije metokso skupine. Koordinacija je izdužena oktaedarska Jahn–Tellerove deformacije. Ligand salicilaldehid antraniolhidrazon djeluje kao most između susjednih monomera i koordinira se na jedan mangan(III) preko tri atoma, a na drugi preko jednog atoma tako da je čitava struktura polimerna.<sup>17</sup>

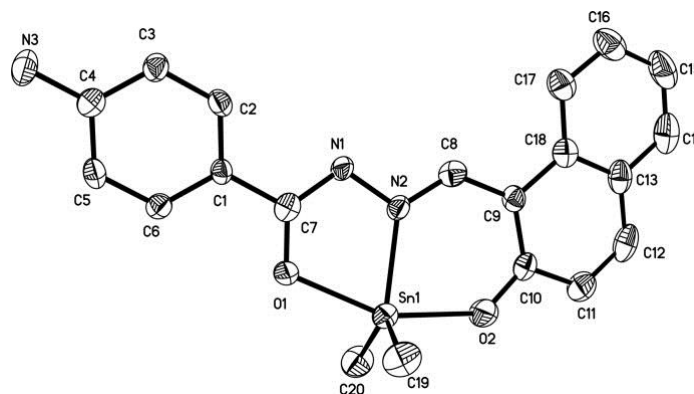


Slika 19. Molekularni kostur  $[Mn(OMe)(C_{14}H_{11}N_3O_2)] \cdot MeOH$ <sup>17</sup>

### 2.4.1. Kompleks kositra(IV), $[Sn(CH_3)_2(C_{18}H_{13}N_3O_2)]$

Organokositreni derivati pronašli su svoje mjesto u istraživanju zbog antibiotskih i protutumorskih svojstava. Reakcijom [4-azil-*N'*-(2-hidroksi-1-naftaldehid)benzohidrazida i natrijeva etoksida u suhom metanolu s dimetilkositrovim(IV) kloridom dobiven je [4-amino-*N'*-(2-oksido-naftalen-1-il)-metilden]benzohidrazito]dimetilkositar(IV).

U kompleksu  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2)]$  kositar(IV) koordiniran je s jednim dušikom u ekvatorijalnoj ravni i s dva kisikova atoma tridentantnog liganda [(2–oksidonaftalen–1–il)metilden]benzohidrazidata u aksijalnom položaju te s dva ugljikova atoma metilnog liganda iz ekvatorijalnog položaja. Takvim načinom vezanja postiže se trigonsko piramidalna koordinacijska geometrija kao što se može vidjeti na slici 20.<sup>18</sup>



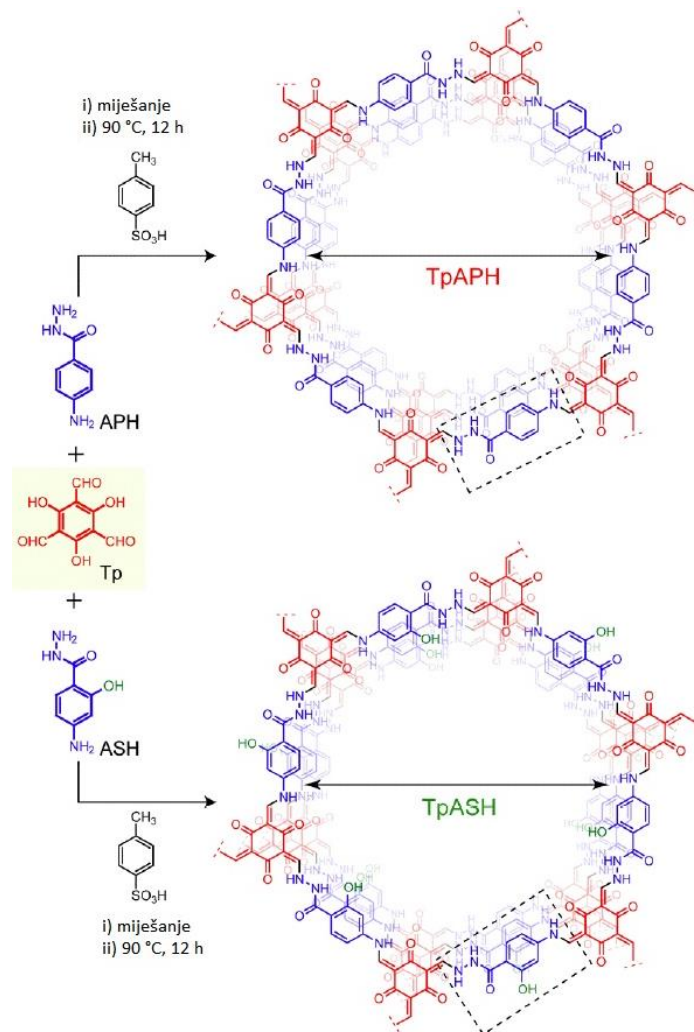
Slika 20. Molekulska struktura  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2)]$ <sup>18</sup>

## 2.5. Moguća primjena 4–aminosalicilhidrazida u liječenju stanica raka

Ciljani sustav za dostavljanje lijekova (eng. *targeted drug delivery*) mora imati mogućnost kontinuiranog i lokalnog oslobađanja lijeka bez toksičnih posljedica. U tu svrhu provode se ispitivanja kovalentnih organskih nanolistova (eng. *Covalent organic nanosheets*, CON), tj. poroznih organskih polimera koji se mogu strukturno modificirati naknadnim sintetskim reakcijama.

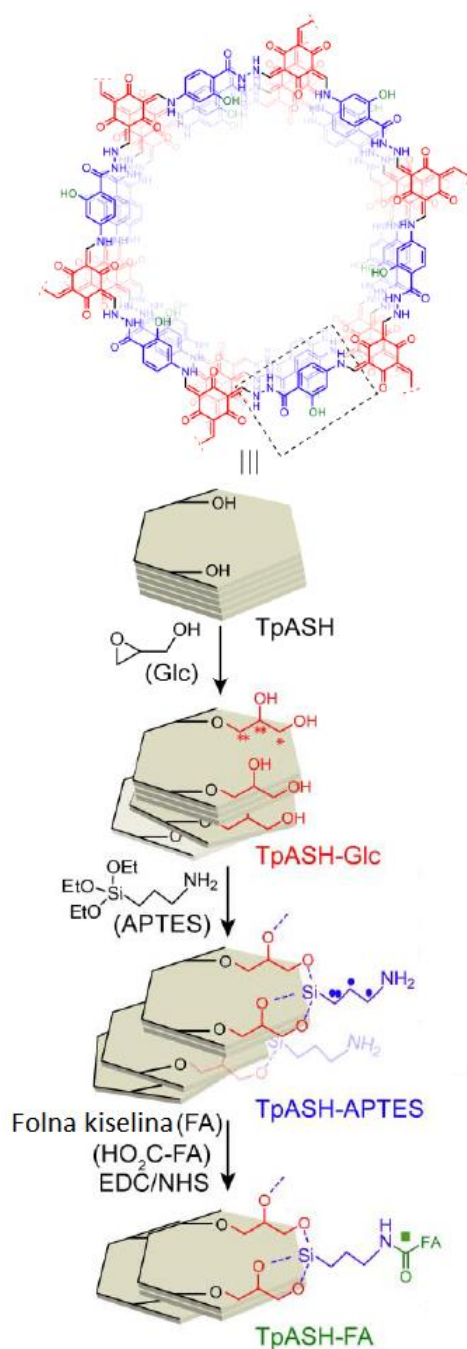
CON-ovi se primjerice sintetiziraju reakcijom kovalentnih organskih mreža COF (eng. *Covalent organic frameworks*) s *p*–toluensulfonskom kiselinom (PTSA) nakon čega se podvrgavaju postsintetskim modifikacijama. COF se priređuje kondenzacijom Schiffove baze, odnosno miješanjem diamina (4–aminosalicilhidrazida, ASH ili 4–aminobenzhidrazida, APH), 1,3,5-triformilfloroglucinola (Tp) i PTSA (*p*–toluensulfonske kiseline) u odgovarajućim reakcijskim uvjetima kao što je prikazano na slici 21.<sup>19</sup>





Slika 21. Shema sinteze dviju kovalentnih organskih mreža<sup>19</sup>

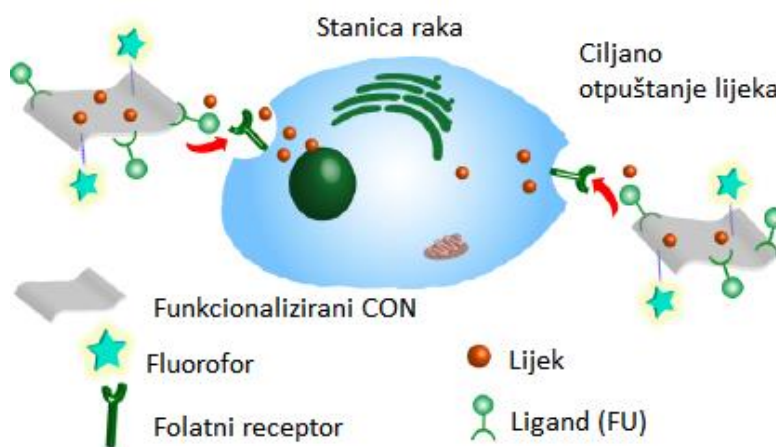
Zatim slijedi postsintetska modifikacija COF-a u tri koraka za dobivanje aktivnog CON-a shematski prikazana na slici 22.



Slika 22. Shematski prikaz postintetske modifikacije COF-a u funkcionalizirani CON<sup>19</sup>

U navedenom primjeru korištenjem 4-aminosalicilhidrazida (ASH) postigla se lakoća povezivanja COF-ova. Naime, ASH postiže planarnu strukturu jer njegova *o*-hidroksilna skupina ostvaruje vodikovu vezu s amidnim karbonilnim kisikom. Takva planarna diaminska struktura može biti korisna za sintezu COF-ova te slobodna hidroksilna skupina za daljnje postsintetske modifikacije koje vode do funkcionaliziranih CON-a. Slobodna hidroksilna skupina može se koristiti za sidrenje površinskih amino skupina koje omogućuju daljnje postsintetske modifikacije poput vezanja 5-fluorouracila (5-FU), antimetabolita koji služi kao

kemoterapijski lijek. Otpuštanje lijeka s CON-ova prikazano je na slici 23, a ovisi o specifičnim uvjetima.<sup>19</sup>



Slika 23. Shematski prikaz ciljanog dostavljanja i otpuštanja lijeka u stanice raka pomoću CON-a<sup>19</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Amonijev heptamolibdat tetrahidrat, acetilaceton, 2-hidroksibenzaldehid i 4-aminobenzhidrazid komercijalno su dostupne kemikalije te su korištene bez prethodnog pročišćavanja.

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu Mettler–Toledo TGA/SDTA851 u struji kisika u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C brzinom zagrijavanja 5 °C min<sup>-1</sup> uz korištenje aluminijskih lončića volumena od 40 µL. Rezultati programa obrađeni su programom Mettler STAR<sup>®</sup> 9.01.

Infracrveni spektri snimljeni su metodom prigušene totalne refleksije, ATR (eng. *Attenuated Total Reflection*) u području valnih brojeva 4500 – 450 cm<sup>-1</sup> na uređaju Perkin–Elmer SpectrumTwo.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog zračenja na PANalytical X'Change difraktometru s CuK<sub>α</sub> zračenjem 2θ kuta od 5 ° do 50 ° uz korak od 0,03 ° i ekspoziciju od 1,5 s. Uzorak je smrvljen te nanesen na pločicu silicija.

Molekulske i kristalne strukture kompleksa [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNHacac)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNHacac)(EtOH)], [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNHacac)(i–PrOH)] i [MoO<sub>2</sub>(Sal–4–HBNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] određene su na Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Podaci su prikupljeni difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3 uz monokromatsko MoK<sub>α</sub> zračenje.

### 3.1. Priprava ishodnih spojeva

#### 3.1.1. Sinteza [MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

Pripremi se vodena otopina amonijeva heptamolibdatata tetrahidrata, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (3,0 g u 10 ml) i doda se acetilaceton (4 mL), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Otopini se pažljivo uz miješanje dodaje 10% dušična kiselina, HNO<sub>3</sub> dok se ne postigne pH 3,5. Dobiveni žuti [MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] se nakon 1,5 h filtrira i ispere hladnom destiliranom vodom te na kraju etanolom. Čitavo vrijeme vodi se briga o zaštiti reakcijske posude od svjetla jer je produkt osjetljiv na svjetlo te se produkt pohranjuje u tamnu bocu.

Dobiveno je 2,17 g produkta i iskorištenje iznosi 38,96 %.

### 3.1.2. Sinteza Sal-4-HBNH<sub>2</sub>

U trogrolj tikvici otopi se 4-aminobenzhidrazida, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O u metanolu (0,383 g u 30 mL) uz refluks i održavanje suhих uvjeta. U Erlenmeyerovu tikvicu ulije se salicilaldehid (0,3052 g), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> i doda metanol (20 mL). Otopina 4-aminobenzhidrazida postupno se ohladi sa 65 °C na -5 °C uranjanjem trogrle tikvice u posudu s ledom i krupnom soli. Preko lijevka za dokapavanje dodaje se metanolna otopina salicilaldehida uz miješanje. Nakon što se doda sva otopina salicilaldehida, temperatura se digne na sobnu. Blijedožuta otopina ostavi se miješati 2 sata.

Nakon nekoliko dana dobiveni blijedožuti produkt se ofiltrira. Masa produkta iznosi 0,1122 g i iskorištenje reakcije iznosi 17,59 %.

## 3.2. Priprava kompleksnih spojeva

### 3.2.1. Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)]

U dvogrlu tikvicu doda se ligand Sal-4-HBNH<sub>2</sub> (0,0787 g) i metanol (15 mL) te se otopina zagrijava pri 40 °C. Nakon 45 minuta nije se otopio čitav ligand pa se u reakcijsku smjesu doda [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] (0,1003 g). Otopina promijeni boju iz bezbojne u crvenu te nastaje talog crvene boje koji se idući dan profiltrira. Masa dobivenog crvenog praškastog produkta iznosi 0,1020 g i iskorištenje reakcije je 80,77 %.

### 3.2.2. Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)]

Metoda A. U dvogrlu tikvicu doda se Sal-4-HBNH<sub>2</sub> (0,0780 g) u metanol (15 mL) uz grijanje pri 40 °C. U suspenziju se doda acetilacetona, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (5 mL) što dovodi do potpunog otapanja liganda. U otopinu se doda [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] (0,1000 g) i nakon pola sata potpuno se otopi te nastaje narančasta otopina. Zagrijavanje pri 40 °C prekine se nakon 4 sata. Nakon tjedan dana dobiven je kristalni produkt narančasto crvene boje mase 0,1022 g (iskorištenje reakcije je 67,50 %).

Metoda B. U dvogrolj tikvici otopi se [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] (0,0500 g) u smjesi metanola (10 mL) i acetilacetona (2,5 mL). Narančasta otopina nastavi se grijati pri 40 °C. Nakon 4 i pol sata prekine se grijanje i dobiven je narančasti kristalni produkt mase 0,0341 g (iskorištenje iznosi 56,93 %).

### 3.2.3. *Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(EtOH)]*

U dvogrлу tikvicu doda se Sal-4-HBNH<sub>2</sub> (0,0780 g) u etanol (15 mL) uz grijanje pri 40 °C. U suspenziju se doda acetilaceton, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (5 mL) što dovodi do potpunog otapanja liganda. U otopinu se doda [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] (0,1010 g) i nastavi se sa zagrijavanjem 4 sata. Nakon 45 minuta nastaje narančasti talog. Dobiven je narančasti kristalni produkt mase 0,1122 g (iskorištenje reakcije je 72,08 %).

### 3.2.4. *Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)]*

U dvogrлу tikvicu doda se Sal-4-HBNH<sub>2</sub> (0,0787 g) u izopropanol (15 mL) i suspenzija se zagrije do 40 °C. U nju se doda acetilaceton, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (5 mL). Zatim se doda [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] (0,1000 g) što prati promjena boje iz bezbojne u narančastu. Nakon četiri sata prekida se grijanje i masa dobivenog crvenog kristalnog produkta iznosi 0,0738 g (iskorištenje reakcije je 46,15 %).

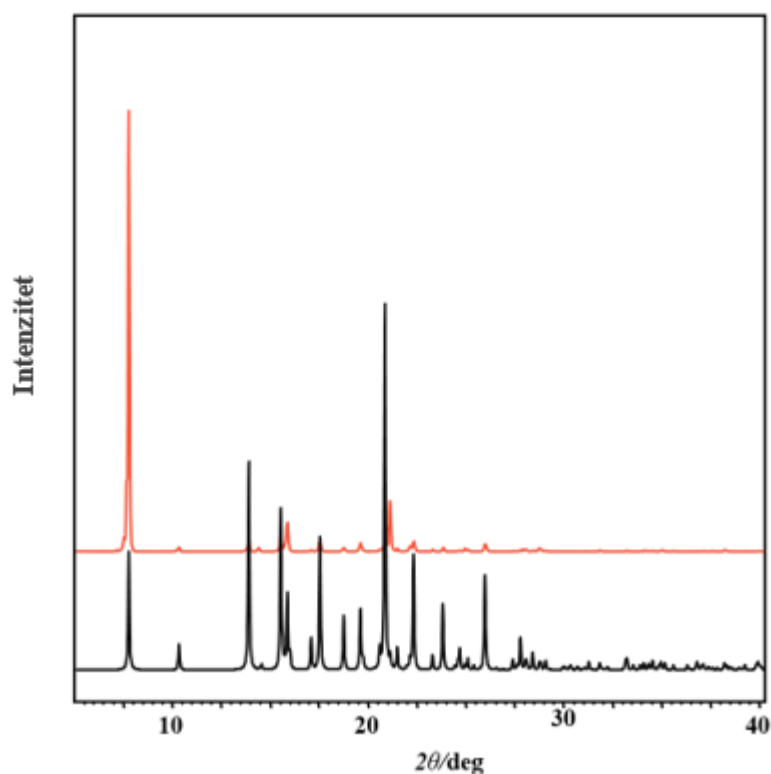
### 3.2.5. *Sinteza [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] u CH<sub>3</sub>CN*

U dvogrлу tikvicu doda se [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] (0,0501 g) i acetonitril (25 mL), CH<sub>3</sub>CN. Reakcijska smjesa narančasto smeđe boje zagrijava se 4 sata pri 40 °C. Dobiven je produkt narančaste boje čija masa iznosi 0,0300 g. Iskorištenje reakcije je 65,22 %.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)

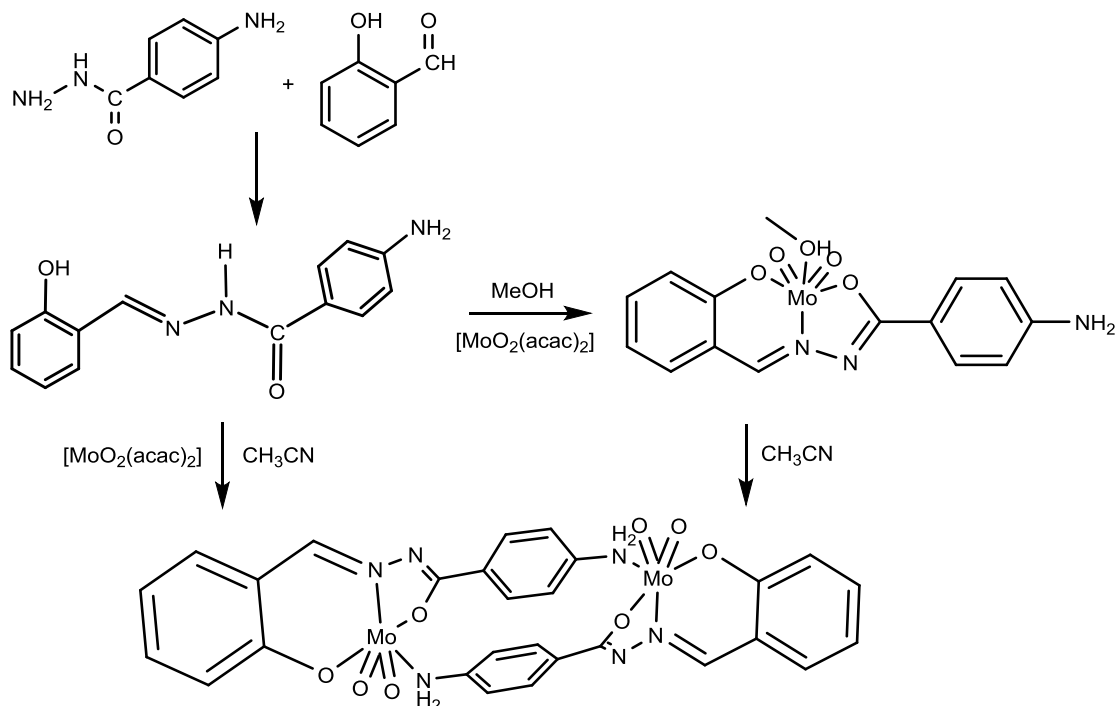
Reakcijom kondenzacije 4-aminobenzhidrazida i salicilaldehida u metanolu priređen je ligand Sal-4-HBNH<sub>2</sub>. Ligand se identificiran i okarakteriziran pomoću IR spektroskopije (slika D1) i difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (slika 24). Utvrđeno je da je molekula u keto-obliku prisustvom intenzivne vrpce pri 1656 cm<sup>-1</sup> što je u skladu s literaturnim podacima (1650 cm<sup>-1</sup>).



Slika 24. Eksperimentalno dobiven difraktogram praha (crveno) liganda Sal-4-HBNH<sub>2</sub> uspoređen s izračunatim (crno)

Reakcijom [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] sa Sal-4-HBNH<sub>2</sub> u metanolu priređen je mononuklearni kompleks [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)]. Kristali [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] su nestabilni i duljim stajanjem pri sobnoj temperaturi gube koordinirane molekule otapala. Nastajanje kompleksa može se objasniti deprotonacijom liganda te njegovom koordinacijom na MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> jezgru.

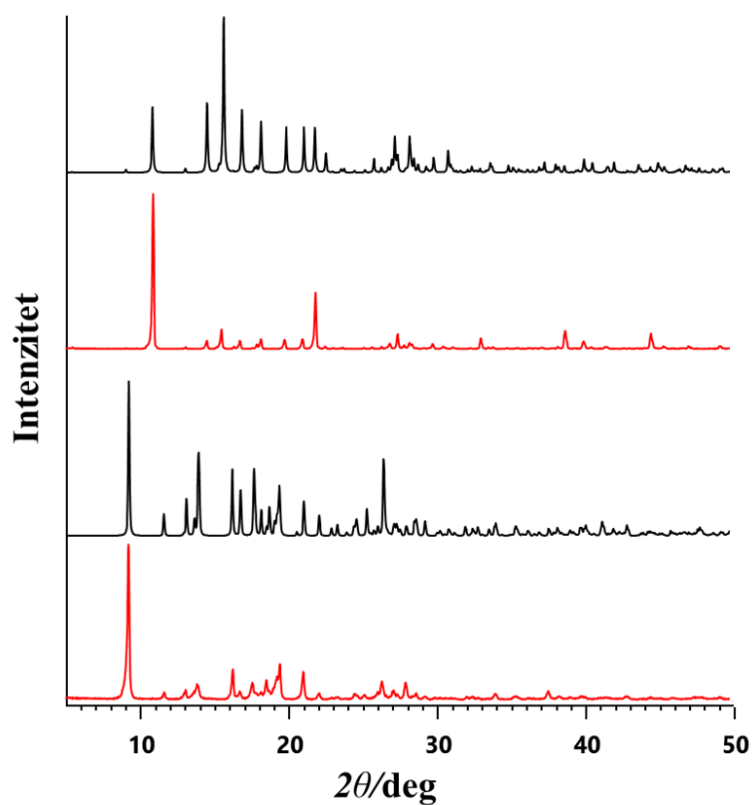
Za razliku od toga, reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  sa Sal-4-HBNH<sub>2</sub> u acetonitrilu kao slabom donoru dolazi do nastajanja izrazito stabilnog dinuklearnog kompleksa,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$ . Isti kompleks može se dobiti strukturnom transformacijom već priređenog monomera  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  zagrijavanjem u acetonitrilu (shema 1).



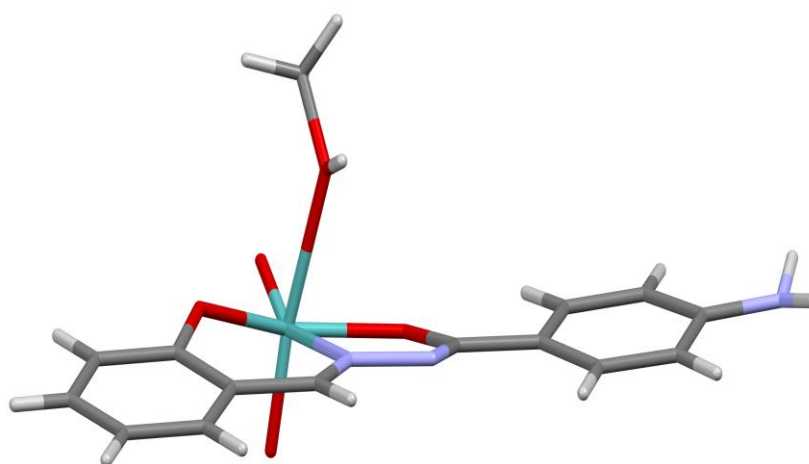
Shema 1. Shematski prikaz nastajanja kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$

Rentgenska strukturna analiza potvrdila je da se radi o mononuklearnom odnosno dinuklearnom kompleksu (Slika 25). Strukture kompleksa prikazane su na slikama 26 i 27.

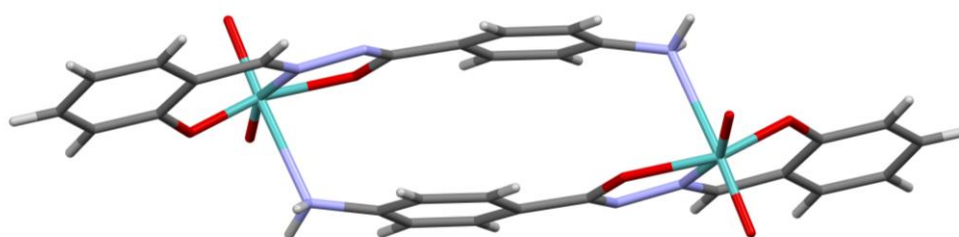




Slika 25. Eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha kompleksa (crveno) uspoređeni s izračunatim (crno),  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2]$  (gore) i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  (dolje)



Slika 26. Molekulska struktura  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$

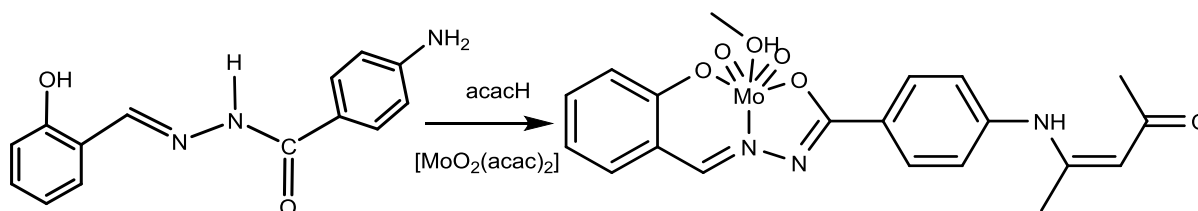
Slika 27. Molekulska struktura  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$ 

Ligand se u mononuklearnom kompleksu koordinira preko fenolatnog kisikovog atom, dušikovim atomom imino skupine te hidrazonatnim kisikovim atomom. Na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula metanola. Acetonitril se ne koordinira na metalni centar te tako omogućuje povezivanje dviju monomernih jedinica koje su povezane preko amino skupina i stvaranje dinuklearnog kompleksa. Osnovni kristalografski podaci dani su u tablici 1.

Tablica 1. Kristalografski podaci kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$ 

Kompleksni spojevi	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$
Formulska jedinka	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_5$	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_8$
Molekulska masa	413,236	762,446
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/\text{c}$
Duljina brida / Å	a = 7,2520(3) b = 10,1453(3) c = 11,3074(5)	a = 16,4722(7) b = 12,2007(4) c = 6,6225(3)
Kut između brida / °	$\alpha = 79,677(3)$ $\beta = 75,793(3)$ $\gamma = 71,147(3)$	$\alpha = 90$ $\beta = 97,765(4)$ $\gamma = 90$
Volumen jedinične ćelije / Å <sup>3</sup>	758,678	1318,74

Reakcijom pripremljenog Sal-4-HBNH<sub>2</sub> s [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] uz dodatak acetilacetona u metanolu dobiven je narančasto crveni kristalni produkt [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)], a što je prikazanom shemom 2.



Shema 2. Shematski prikaz nastajanja kompleksa [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)]

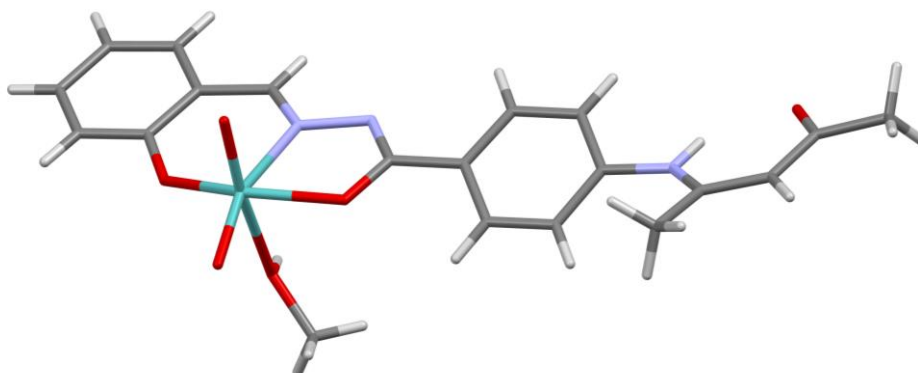
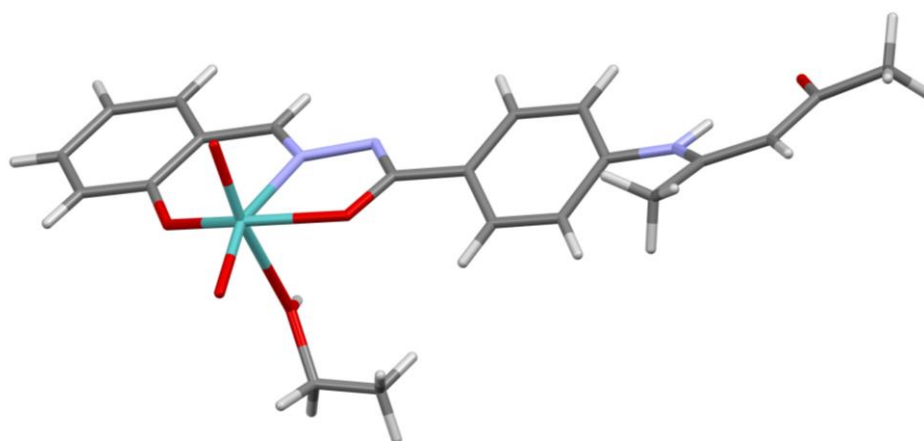
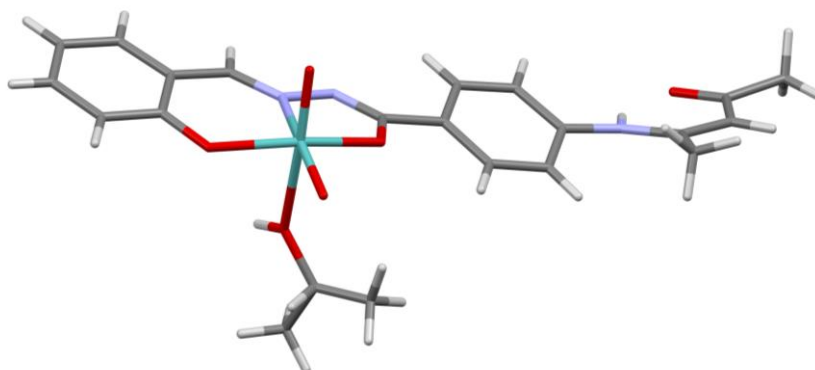
Nastajanje kompleksa može se objasniti kondenzacijom slobodne NH<sub>2</sub> skupine liganda iz [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] s acetilacetonom. Da bi se to potvrdilo, prvo je priređen kompleks [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-NH<sub>2</sub>)(MeOH)] reakcijom [MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] s ligandom Sal-4-HBNH<sub>2</sub>. Daljnjom reakcijom s acetilacetonom također dolazi do reakcije kondenzacije i do nastajanja kompleksa [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)] što se odmah moglo primijetiti promjenom boje iz tamnocrvene u narančasto crvenu. Na sličan način priređeni su i analogni kompleksi koji u svojoj strukturi imaju koordiniranu molekulu etanola, [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(EtOH)], odnosno izopropanola, [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)].

Svim kompleksima određena je molekulska i kristalna struktura. Kompleksi [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(EtOH)] i [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)] kristaliziraju u triklinskom sustavu prostorne grupe P  $\bar{1}$  kao što pokazuju parametri jedinične ćelije navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Kristalografski podaci kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{i-PrOH})]$

Kompleksni spojevi	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$	$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{i-PrOH})]$
Formulska jedinka	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{MoN}_3\text{O}_6$	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{MoN}_3\text{O}_6$
Molekulska masa	495,33	509,36	523,39
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
duljina brida / Å	a = 7,8875(5) b = 10,2149(8) c = 14,3995(10)	a = 8,1243(5) b = 10,1889(11) c = 14,6390(9)	a = 8,3324(8) b = 10,2043(7) c = 14,7203(10)
kut između brida / °	$\alpha = 92,891(6)$ $\beta = 103,951(6)$ $\gamma = 112,342(7)$	$\alpha = 91,454(7)$ $\beta = 105,437(5)$ $\gamma = 112,572(8)$	$\alpha = 79,584(6)$ $\beta = 74,382(7)$ $\gamma = 69,555(7)$
Volumen jedinične ćelije / Å <sup>3</sup>	1028,29	1067,46	1124,24

U kompleksu  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$  (slika 28) koordinacijska geometrija oko molibdena(VI) je deformirani oktaedar. Na *cis*-dioksomolibdensku jezgru  $\text{MoO}_2^{2+}$  vezan je hidrazonski ligand Sal-4-HBNHacac preko enolnog i fenolnog kisika te jednog iminskog dušika. Tako tridentatni ligand stvara s molibdenom(VI) šesteročlani i peteročlani prsten u ekvatorijalnoj ravnini. Metanol je vezan na dioksomolibdensku jezgru preko kisikovog atoma. Molekulske i kristalne strukture  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{i-PrOH})]$  prikazane su na slikama 29 i 30.

Slika 28. Molekulska struktura  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$ Slika 29. Molekulska struktura  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$ Slika 30. Molekulska struktura kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$

Iz navedenog se može vidjeti da u prisustvu i slabih donora poput izopropanola mogu nastati monomerni kompleksi koji u svom sastavu imaju ligand gdje je došlo do dodatne reakcije kondenzacije.

Pokušavane su reakcije i s drugim  $\beta$ -diketonima (1,1,1-trifluoro-2,4-pentadionom,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$  i 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadionom,  $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$ ). Ustanovljeno je da isključivo  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$  nastaje reakcijom s  $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$ . U ovom slučaju acetilaceton koji nastaje u prvom dijelu reakcije reagira s  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  i daje konačan produkt. Korištenjem  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$  dobivena je smjesa produkata koju zbog slabe topljivosti nije bilo moguće pročistiti.

Kompleksi su dodatno identificirani i pomoću podataka iz infracrvenih spektara (slike D2–D6) koji pokazuju karakteristične vrpce za prisutne terminalne okso ligande. Odabrane karakteristične vrpce infracrvenih spektara navedene su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristične vrpce u infracrvenim spektrima priređenih kompleksa

Kompleksni spojevi	$\nu(\text{Mo}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O})/\text{cm}^{-1}$
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$	838, 885	1602	1347
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$	849, 901	1594	1318
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$	848, 900	1603	1318
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$	838, 886	1602	1329
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$	836, 897	1599	1345

U infracrvenim spektrima prisutna je intenzivna vrpca u području valnih brojeva od oko 910 do  $836\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara  $\text{Mo}=\text{O}$  simetričnom i asimetričnom istežanju.

Daljnjom analizom infracrvenih spektara kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$  dokazano je da je ligand u kompleksima u enolnoj formi zbog nedostatka vrpce koja bi odgovarala istežanju  $\text{C}=\text{O}$  veze pri  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Izostanak vrpce pri  $3200\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara  $\text{N}-\text{H}$  istežanju upućuje na vezanje liganda u deprotoniranoj formi,  $\text{L}^{2-}$ .

U infracrvenim spektrima kompleksa pojavljuje se vrpca u području valnih brojeva od  $1602\text{ cm}^{-1}$  do  $1594\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara  $\text{C}=\text{N}$  istežanju te vrpca u području od  $1345\text{ cm}^{-1}$  do  $1318\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara  $\text{C}-\text{O}$  istežanju i dodatno ukazuje na vezanje liganda u  $\text{L}^{2-}$  formi.

U spektrima s acetilacetonatnim dijelom liganda postoje vrpce slabog intenziteta koje odgovaraju C=O istežanju u rasponu valnih brojevi od 1670 do 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.1. Termogravimetrijska i kemijska analiza

Napravljena je termogravimetrijska analiza sljedećih kompleksa:  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2]$ . Termička razgradnja provedena je u struji  $\text{O}_2$  u temperaturnom rasponu od 25 do 600  $^\circ\text{C}$ . Ustanovljeno je da se mononuklearni kompleksni spojevi  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$  raspadaju u dva koraka kao što pokazuju redom slike D7, D8, D9 i D10. U prvom koraku gubi se otapalo, dok se u drugom koraku raspada ligand. Dinuklearni kompleks  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2]$  raspada se u jednom koraku koji odgovara raspadu liganda (slika D11). Početne i konačne temperature koraka desolvatacije i raspada liganda navedene su u tablici 4.

Tablica 4 . Temperaturni raspon koraka desolvatacije i raspada liganda

Kompleksni spojevi	$\Delta t$ (desolvatacije) / $^\circ\text{C}$	$\Delta t$ (raspad liganda) / $^\circ\text{C}$
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$	75 – 135	318 – 536
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$	145 – 183	190 – 504
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$	171 – 189	248 – 486
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$	131 – 178	203 – 478
$[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2]$	–	328 – 546

Razgradnja kompleksa rezultirala je nastajanjem molibdenovog(VI) oksida,  $\text{MoO}_3$ . Iz mase  $\text{MoO}_3$  izračunat je i maseni udio molibdena(VI) u kompleksima. Rezultati termičke analize prikazani su u tablici 5 te su izračunate vrijednosti navedene u zagradi.

Tablica 5. Udjeli otapala i molibdena u priređenim kompleksnim spojevima te molibdenova(VI) oksida dobivenog raspadom kompleksa

Kompleksni spojevi	$W_{\text{eksperimentalno}}$ (otapalo) / % ( $W_{\text{izračunato}}$ )	$W_{\text{eksperimentalno}}$ ( $\text{MoO}_3$ ) / % ( $W_{\text{izračunato}}$ )	$W_{\text{eksperimentalno}}$ (Mo) / % ( $W_{\text{izračunato}}$ )
[ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})$ ]	8,44 (7,75)	34,09 (34,83)	22,72 (23,21)
[ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})$ ]	6,98 (6,46)	28,01 (29,06)	18,87 (19,37)
[ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})$ ]	8,97 (9,04)	29,13 (28,26)	19,42 (18,83)
[ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})$ ]	10,63 (11,48)	29,26 (27,50)	19,50 (18,33)
[ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2$ ]	–	39,80 (37,76)	26,75 (25,17)

Usporedbom izračunatih i eksperimentalno dobivenih gubitaka masa u prvom koraku termogravimetrijske analize dokazano je da se prvo gube otapala u svim mononuklearnim kompleksima. Najviša temperatura na kojoj dolazi do gubitka otapala je ona kod koje se gubi etanol što govori da je etanol najčvršće vezano otapalo u kompleksima koje čine jezgra  $\text{MoO}_2^{2+}$  i ligand Sal-4-HBNHacac. Najniža temperatura na kojoj počinje gubitak otapala, konkretno metanola, odgovara termogravimetrijskoj krivulji kompleksa [ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})$ ].

Drugi koraci raspada mononuklearnih kompleksa odgovaraju raspadima kompleksa do  $\text{MoO}_3$ . Također je kod kompleksa [ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})$ ] do raspada liganda došlo na najvišoj temperaturi u odnosu na druge mononuklearne komplekse što dokazuje da je to najstabilniji kompleks. Visoka početna temperatura raspada kompleksa [ $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2$ ] dokazuje izrazitu stabilnost dinuklearnog kompleksa.

Kemijskom analizom priređenih kompleksa molibdena(VI) utvrđen je maseni udio ugljika, vodika i dušika, a rezultati analize prikazani su u tablici 6. U zagradi su navedeni izračunati maseni udjeli ugljika, vodika i dušika zbog uspoređivanja.



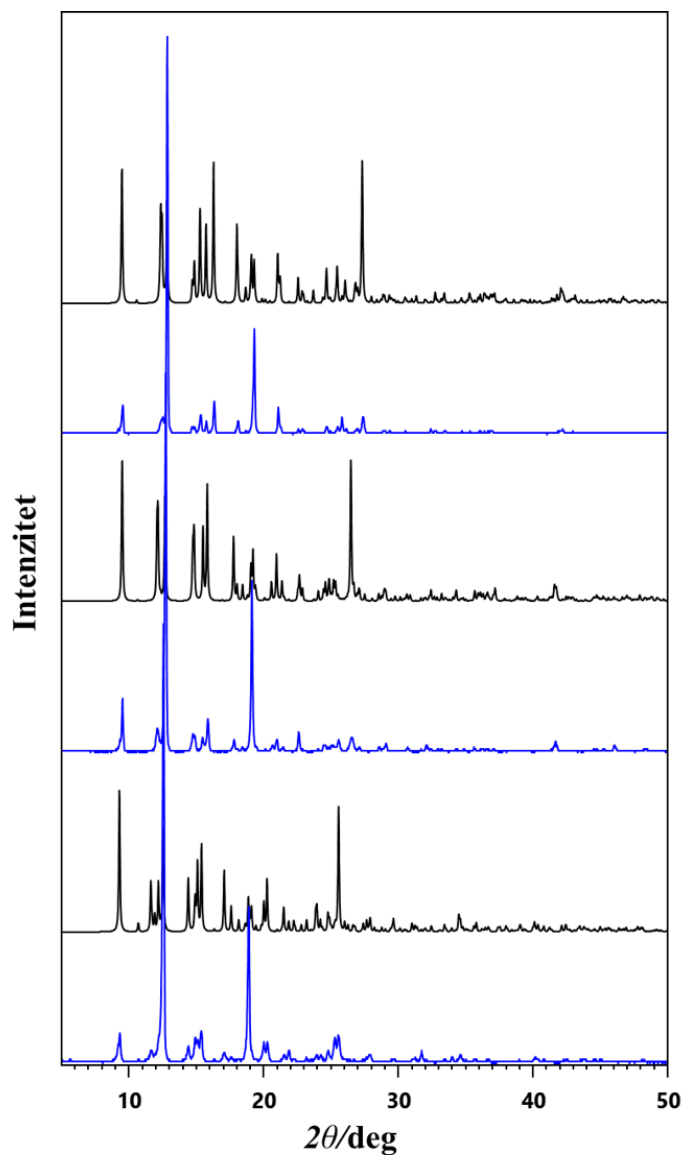
Tablica 6. Maseni udjeli ugljika, vodika i dušika u priređenim kompleksima

Kompleksni spojevi	$w_{\text{eksperimentalno (C) /}} /$ % ( $w_{\text{izračunato}}$ )	$w_{\text{eksperimentalno (H) /}} /$ % ( $w_{\text{izračunato}}$ )	$w_{\text{eksperimentalno (N) /}} /$ % ( $w_{\text{izračunato}}$ )
[MoO <sub>2</sub> (Sal-4-HBNH <sub>2</sub> )(MeOH)]	43,35 (43,60)	3,36 (3,66)	9,96 (10,17)
[MoO <sub>2</sub> (Sal-4-HBNHacac)(MeOH)]	48,25 (48,50)	4,01 (4,27)	8,21 (8,48)
[MoO <sub>2</sub> (Sal-4-HBNHacac)(EtOH)]	49,32 (49,52)	4,83 (4,55)	8,02 (8,25)
[MoO <sub>2</sub> (Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)]	50,21 (50,49)	4,55 (4,81)	7,95 (8,03)
[MoO <sub>2</sub> (Sal-4-HBNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	43,85 (44,11)	2,70 (2,91)	10,82 (11,02)

Dobro preklapanje eksperimentalno dobivenih i izračunatih vrijednosti potvrđuju dobivanje željenih diksomolibdenskih(VI) kompleksa.

#### 4.1.2. Rentgenska strukturna analiza

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima provedena je u svrhu dodatne identifikacije kompleksa. Difraktogrami praha [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)], [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(EtOH)] i [MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)] prikazani su na slici 31. Na temelju usporedbe difraktograma praha može se zaključiti da su izostrukturalni. Nadalje, eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha dobro se preklapaju s difraktogramima praha izračunatim iz podataka za kristalnu strukturu što dokazuje da su dobiveni željeni kompleksi molibdena(VI). Mala odstupanja difrakcijskih pikova odgovaraju gubitku vezanog otapala stajanjem kompleksa na zraku i usitnjavanjem praha prije analize.



Slika 31. Eksperimentalno dobiveni difraktogrami praha kompleksa (plavo) uspoređeni s izračunatim (crno) redom odozgo prema dolje:  $\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$

## § 5. ZAKLJUČAK

Kompleksi molibdena(VI)  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$  mogu se prirediti reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i liganda Sal-4-HBNH<sub>2</sub> ovisno o donorskoj jakosti otapala. Tako reakcija u metanolu, koji imaju tendenciju vezanja na šesto koordinacijsko mjesto molibdena(VI), rezultira izolacijom mononuklearnog kompleksa. Reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  i liganda Sal-4-HBNH<sub>2</sub> u acetonitrilu kao slabom donorskom otapalu dovodi do nastanka dinuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$ . Naime, acetonitril se ne koordinira na metalni centar te tako omogućuje vezanje amino skupine susjednog mononuklearnog kompleksa. Isti kompleks može se dobiti strukturnom transformacijom kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  u acetonitrilu.

Sintetizirani su i sljedeći kompleksi molibdena(VI):  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  i  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$ . Kompleksi su priređeni reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ , liganda Sal-4-HBNH<sub>2</sub> i acetilacetona u metanolu, etanolu i izopropanolu. Molibden(VI) je u mononuklearnom kompleksu koordiniran s dva kisikova atoma u *cis* položaju, dušikovim i dva kisikova atoma tridentantnog liganda te s molekulom otapala. Nastajanje kompleksa objašnjava se kondenzacijom slobodne NH<sub>2</sub> skupine mononuklearnog kompleksa  $[\text{MoO}_2\text{Sal-4-HBNH}_2]$  s acetilacetonom. Kao dokaz priređen je isti kompleks reakcijom  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$  i acetilacetona u metanolu te je do kondenzacije došlo i na ovaj način.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

MeOH – metanol

EtOH – etanol

i-PrOH – izopropanol

acacH – acetilaceton

Sal-4-HBNH<sub>2</sub> – 4-amino-*N'*-(2-hidroksifenil)metiliden]benzhidrazid

Sal-4-HBNHacac – *N'*-(2-hidroksifenil)metiliden]-4-[4-okso-pent-2-en-2-il]amino]benzhidrazid

[MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>] – bis(pentan-2,4-dionato)dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] – bis(4-amino-*N'*-(2-oksofenil)metiliden]benzhidrazonato)dioksodimolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] – metanol(4-amino-*N'*-(2-oksofenil)metiliden]benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNH<sub>2</sub>)(MeOH)] – metanol(4-amino-*N'*-(2-oksofenil)metiliden]benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(MeOH)] – metanol([*N'*-[(2-oksofenil)metiliden]-4-[4-okso-pent-2-en-2-il]amino]benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

[MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(EtOH)] – etanol([*N'*-[(2-oksofenil)metiliden]-4-[4-okso-pent-2-en-2-il]amino]benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

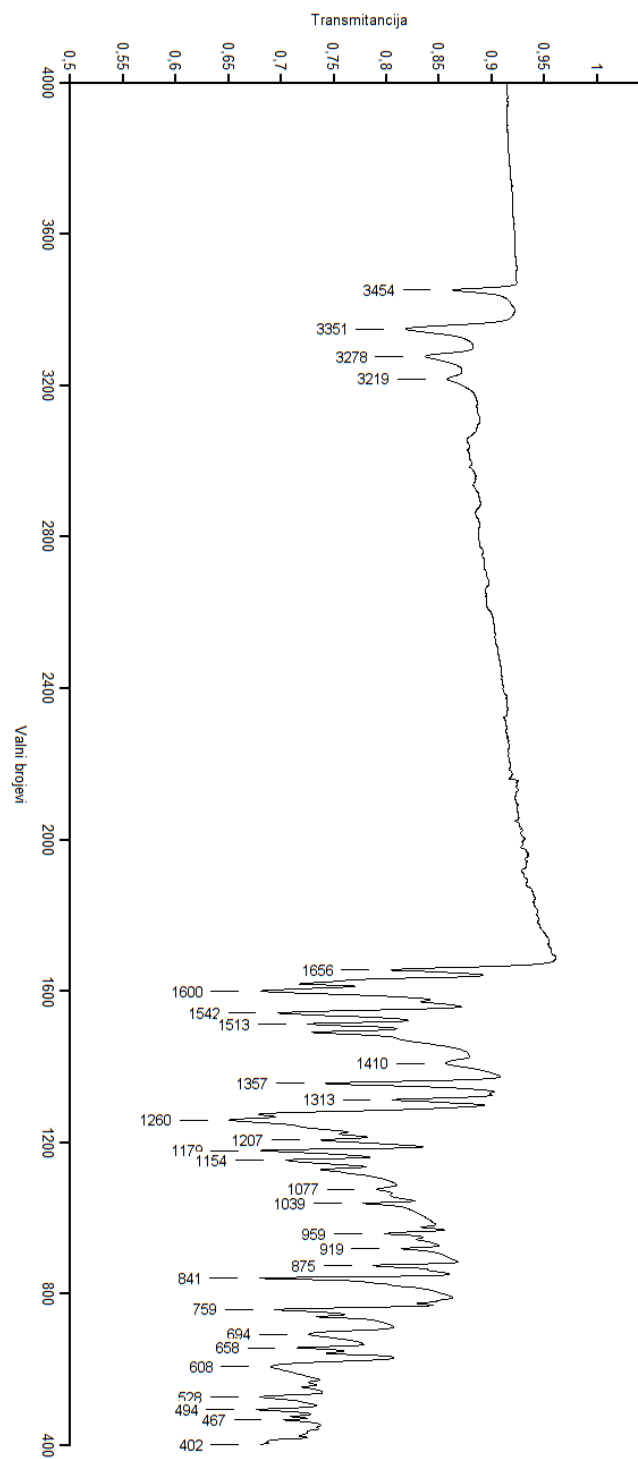
[MoO<sub>2</sub>(Sal-4-HBNHacac)(i-PrOH)] – izopropanol([*N'*-[(2-oksofenil)metiliden]-4-[4-okso-pent-2-en-2-il]amino]benzhidrazonato)dioksomolibden(VI)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

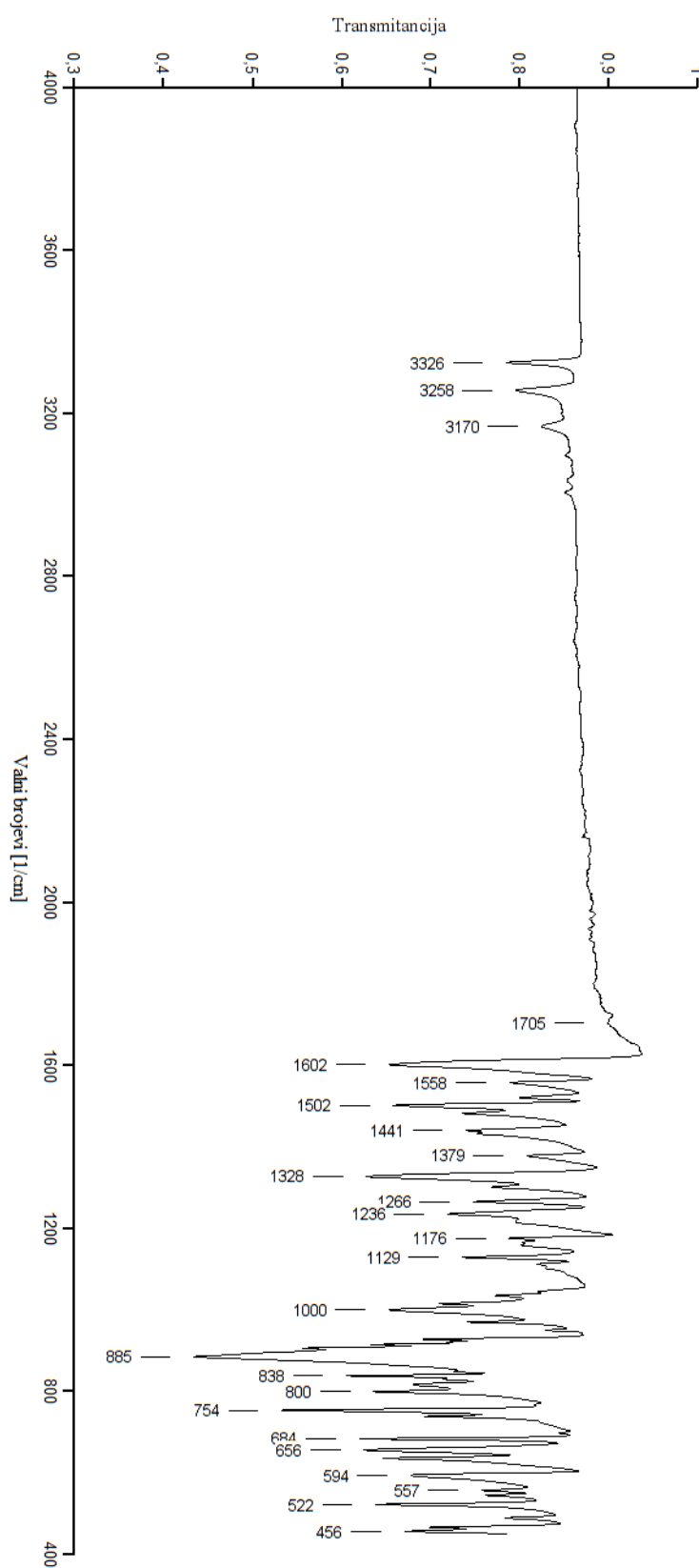
1. S. Sinha, M. Chakraborty, N. R. Pramanik, T. K. Raychaudhuri, T. K. Mondal, D. Sarkar, M. G.B. Drew, S. Ghosh, S. S. Mandal, *Polyhedron* **55** (2013) 192–200.
2. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2012, str. 230–231.
3. M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley Interscience, New York, 2007, str.1282,1301
4. S. Pasayat, S. P. Dash, S. Roy, R. Dinda, S. Dhaka, M. R. Maurya, W. Kaminsky, Y. P. Patil, M. Nethaji, *Polyhedron* **67** (2014) 1–10.
5. D.L. Peng, *TransitMet Chem* **41** (2016) 843–848.
6. N. K. Ngan, K. Mun Lo, C. S. R. Wong, *Polyhedron* **30** (2011) 2922–2932.
7. V. Vrdoljak, G. Pavlović, T. Hrenar, M. Rubčić, P. Siega, R. Dreos, M. Cindrić, *RSC Adv.***5** (2015) 104870–104883.
8. A. Chakraborty, P. Bag, J. Goura, A. K. Bar, J.P. Sutter, V. Chandrasekhar, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 848–857.
9. X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 1963–1981.
10. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković–Čalogović, J. Pisk, R. Dreos, P. Siega, *Crys. Growth Des.* **11** (2011) 1244–1252
11. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković–Čalogović, T. Hrenar, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.***13** (2013) 3773–3784.
12. M. Liang, D.H. Zou, *Inorg. Nano-Met. Chem* **47** (2017) 110–115.
13. A. Dijanošić, N. Galić, S. Miljanić, *Istraživanje strukture N'-(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-3-piridinkarbohidrazida u smjesama dimetilsulfoksida i vode*, 9. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2012, Zbornik radova str. 127.
14. L. Wang, Y.J. Han, Q.B. Li, L.W. Xue, *Russ. J. Coord. Chem.* **43** (2017) 389–395.
15. R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer–Figge, W.S. Sheldrick, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 4434–4439.
16. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković–Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco, *Crys. Growth Des.* **10** (2010) 1373–1382.

17. A. Mangia, M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **11** (1973) 1141–1145.
18. M. Cheng, Y. Zhao, T. Dong, J. Cui, *Acta Cryst* **70** (2014) 283.
19. S. Mitra, H. S. Sasmal, T. Kundu, S. Kandambeth, I. Kavya, D. Diaz, R. Banerjee Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*(2017) 1–14.

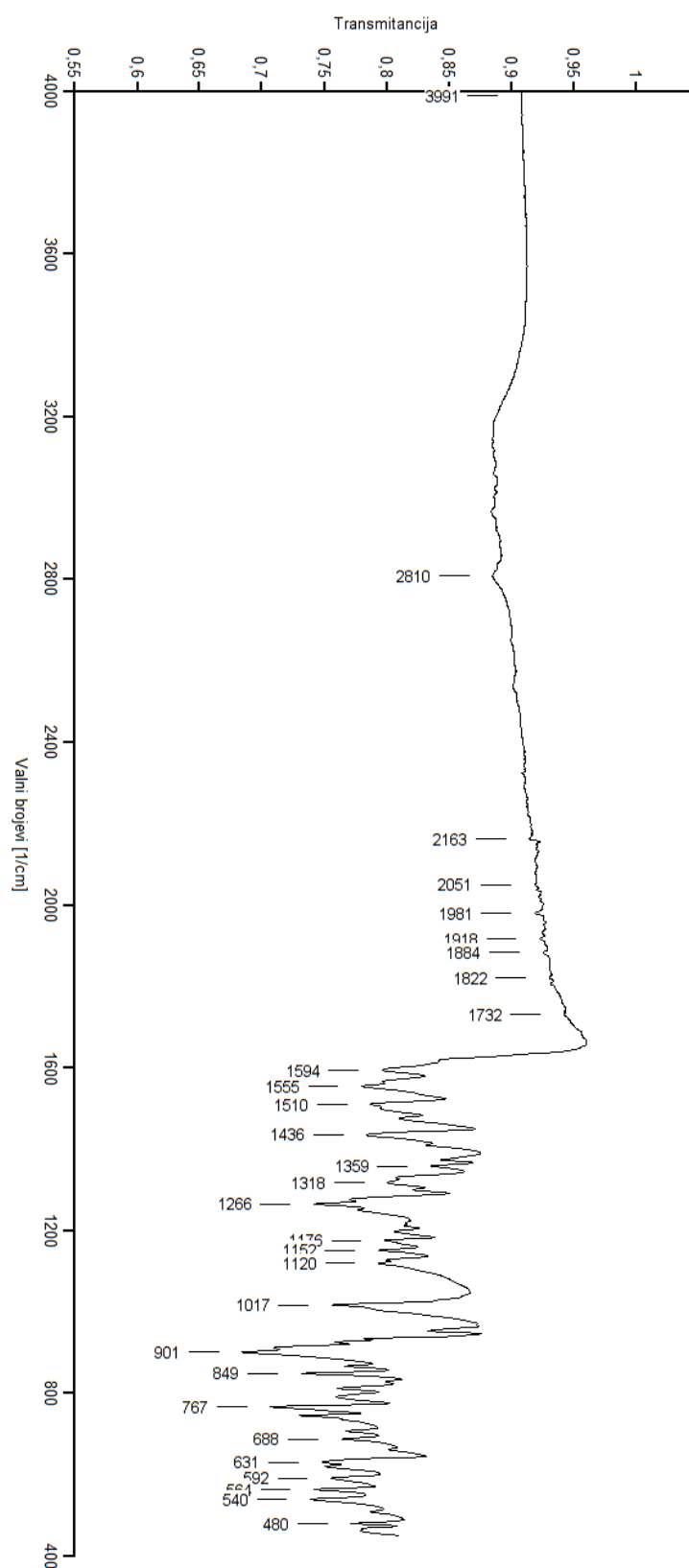
## § 8. DODATAK

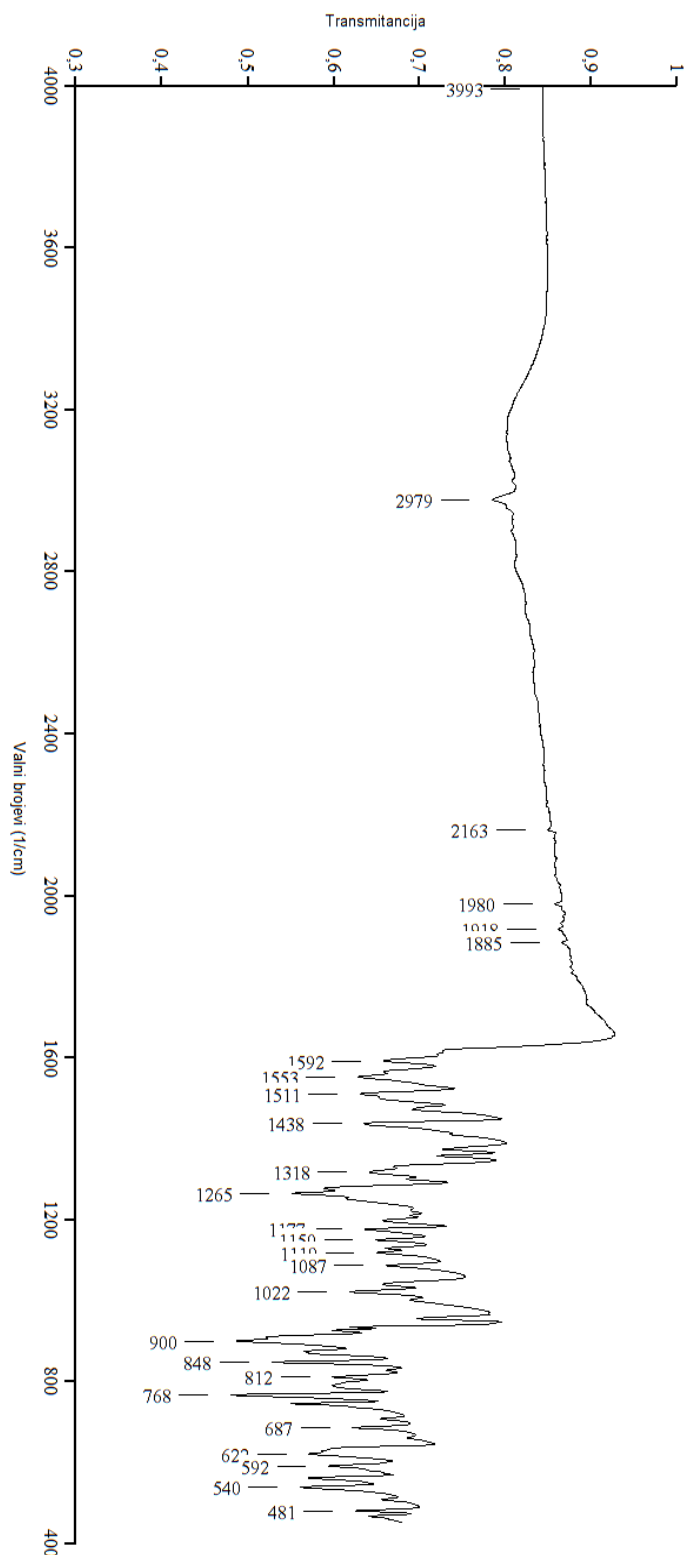


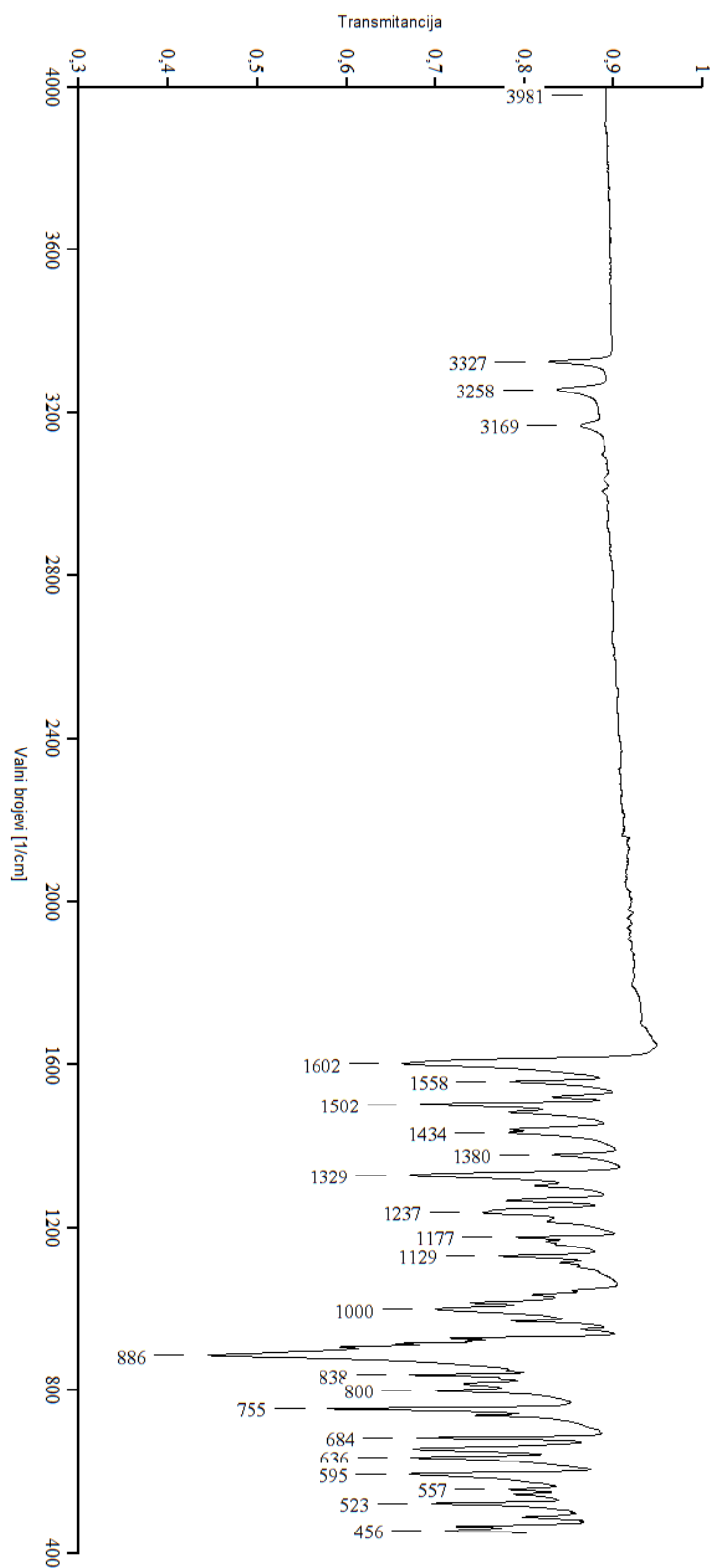
Slika D1. Infracrveni spektar liganda Sal-4-HBNH<sub>2</sub>

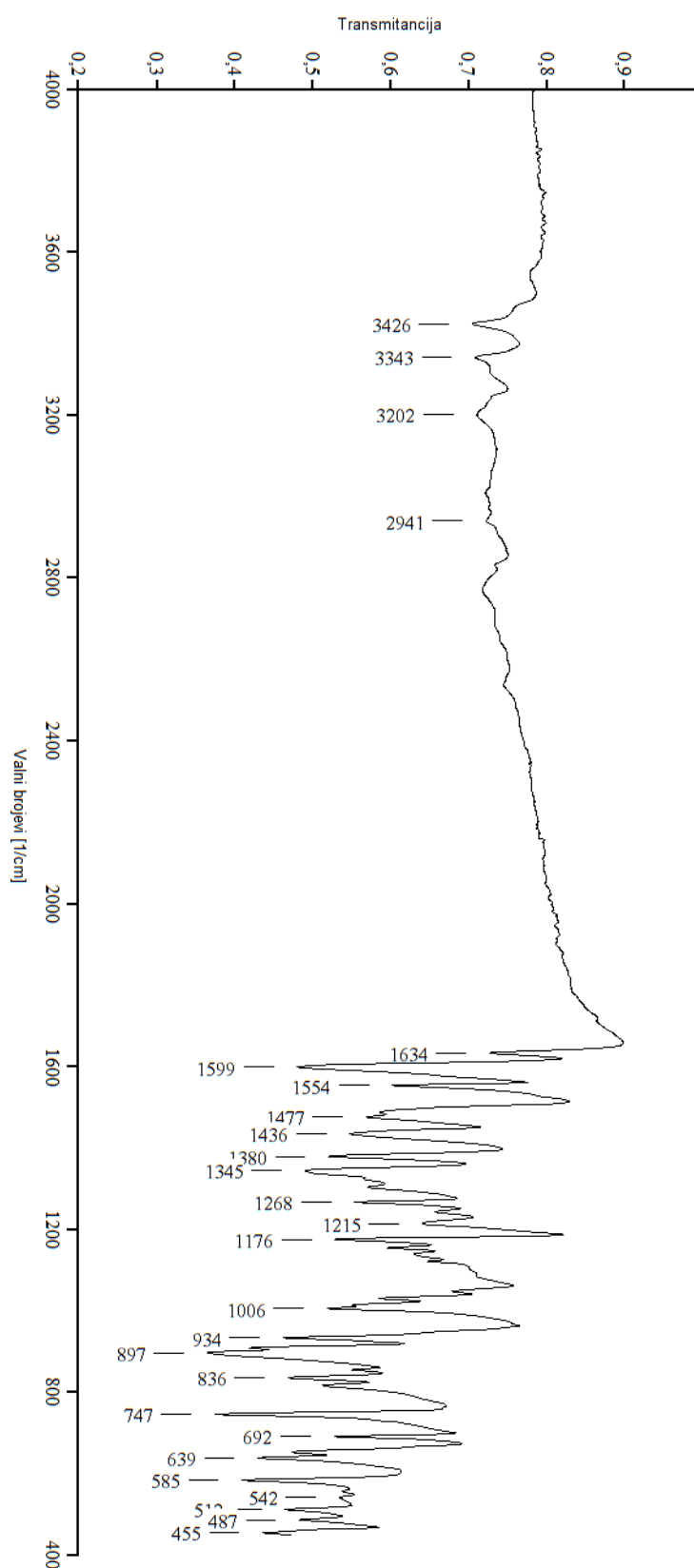
Slika D2. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$

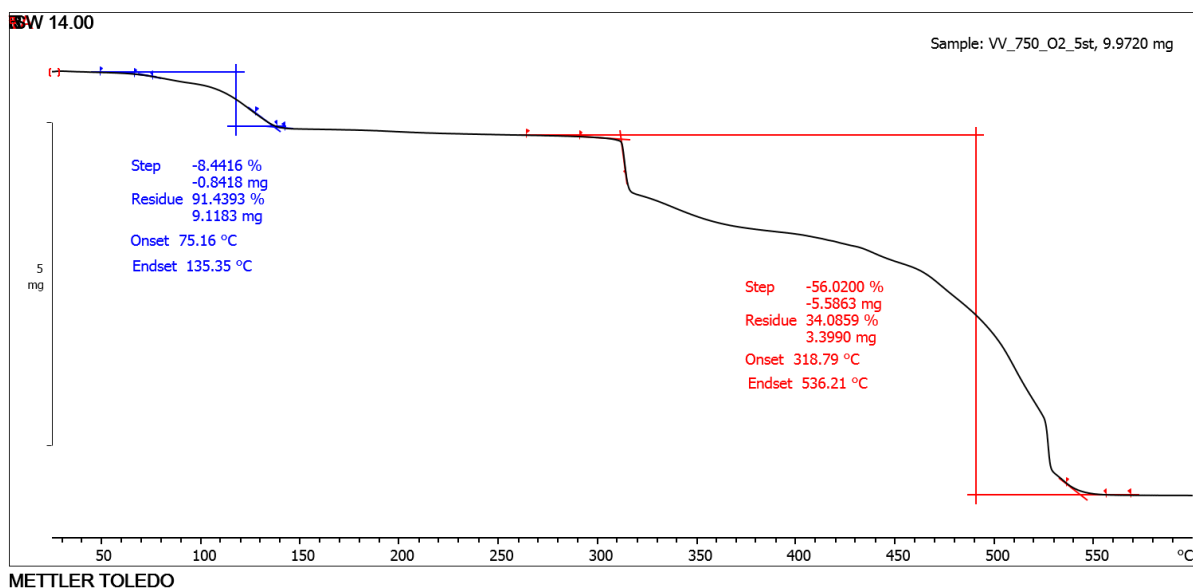


Slika D3. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4HBNHAcac})(\text{MeOH})]$

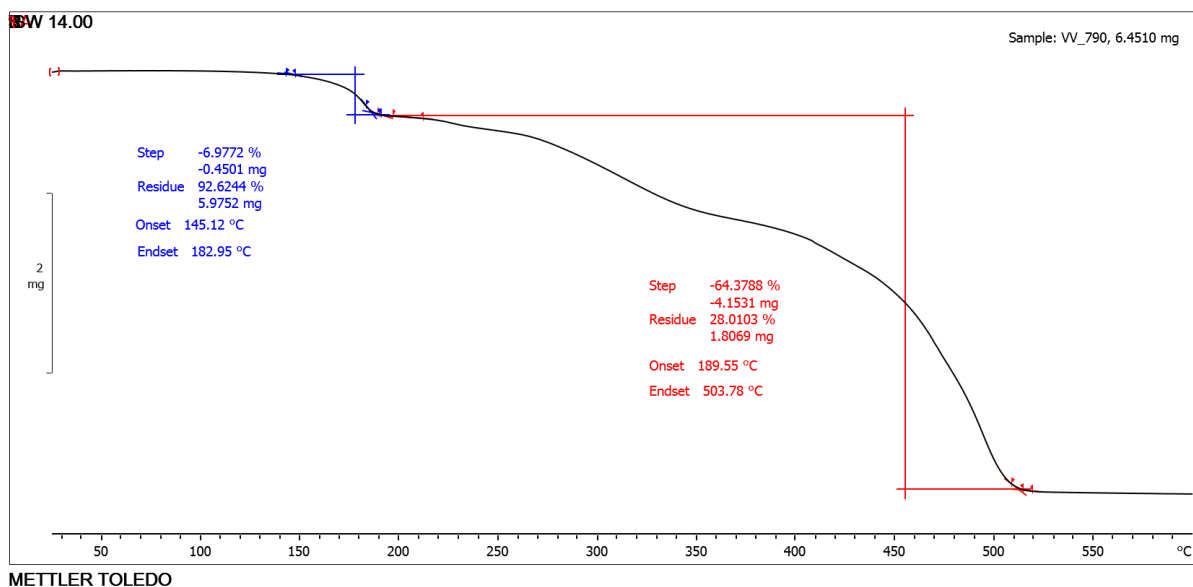
Slika D4. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$

Slika D5. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$

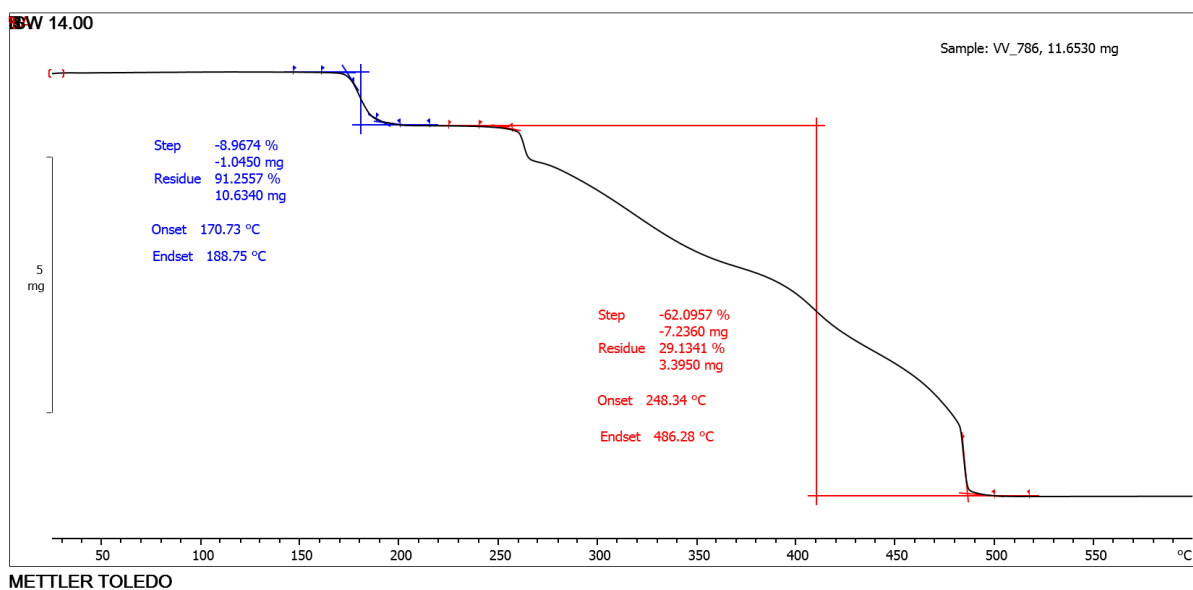
Slika D6. Infracrveni spektar kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)_2]$



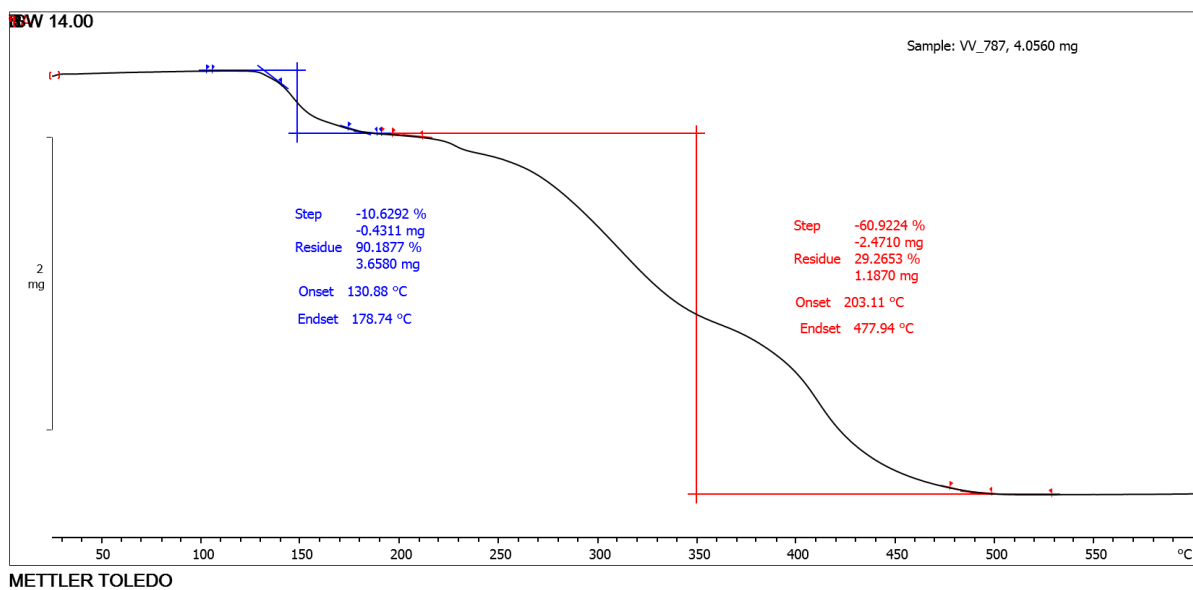
Slika D7. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)(\text{MeOH})]$   
snimanog u struji kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min



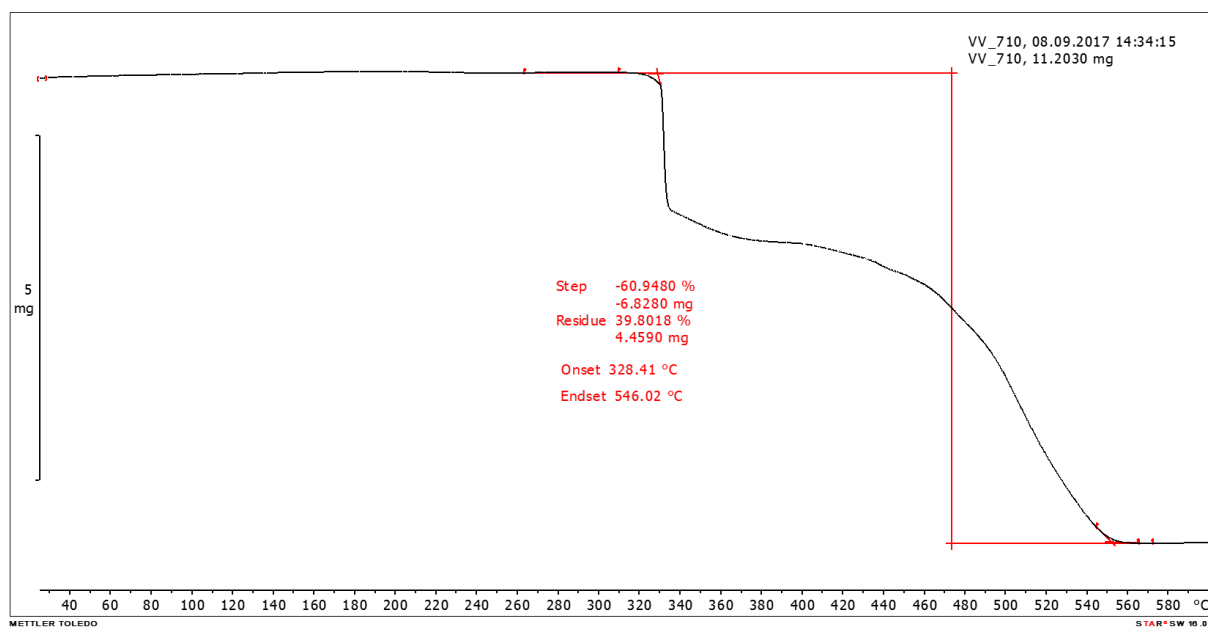
Slika D8. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{MeOH})]$   
snimanog u struji kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min



Slika D9. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(\text{EtOH})]$  snimanog u struji kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min



Slika D10. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNHacac})(i\text{-PrOH})]$  snimanog u struji kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min



Slika D11. Termogram kompleksa  $[\text{MoO}_2(\text{Sal-4-HBNH}_2)]_2$   
snimanog u struji kisika, 25 – 600 °C, 5 °C / min

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Katarina Zrnc

Datum rođenja: 26. svibnja 1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2000.–2008. Osnovna škola Antuna Mihanovića, Klanjec

2008.–2012. Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Zabok

2012.–2016. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka